

LILIAN MACHADO MOYA MAKISHI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS
ELETRODOS MODIFICADOS (Pt-PAni) E (Pt-PAni-Pd)
QUANDO EXPOSTOS AO HIDROGÊNIO**

CURITIBA

2010

LILIAN MACHADO MOYA MAKISHI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS
ELETRODOS MODIFICADOS (Pt-PAni) E (Pt-PAni-Pd)
QUANDO EXPOSTOS AO HIDROGÊNIO**

**Tese apresentada como requisito
para a obter o título de doutor em
Engenharia Mecânica do Curso
de Doutorado em Engenharia
Mecânica da Universidade
Federal do Paraná, na área de
concentração Manufatura.**

**Orientador: Haroldo de Araújo
Ponte**

**Co-Orientador: Carlos Marcus
Gomes da Silva Cruz**

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

LILIAN MACHADO MOYA MAKISHI

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS MODIFICADOS (Pt-PAni) E (Pt-PAni-Pd) QUANDO EXPOSTOS AO HIDROGÊNIO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

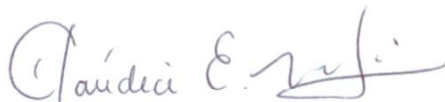
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco
Universidade Federal de Santa Catarina
Examinador externo



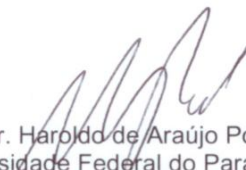
Prof. Dr. Jose Antonio Malmonge
Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho
Examinador externo



Profª. Drª. Cláudia Eliana Marino Zarbin
Universidade Federal do Paraná
Examinadora externa



Drª. Nice Mika Sakamoto Kaminari
Universidade Federal do Paraná
Examinadora externa



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Universidade Federal do Paraná
Presidente

Curitiba, 23 de setembro de 2010.

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos e amados pais Zuleica e Waldevino por tudo que representam em minha vida, por serem responsáveis pela minha existência e essência, por me amarem incondicionalmente....

Aos meus irmãos e grandes amigos, os quais amo muito Leisi, Lisiani e Eduardo

Ao meu marido Daniel grande e único amor da minha vida, que esteve, está e sei
que sempre estará ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu querido co-orientador e amigo, professor Carlos Cruz, pelos mais de dez anos de convivência e amizade. Por todos os momentos felizes e tristes, de risadas e choros, aprendizado e formação. Você sabe a importância que tem em minha vida e da enorme gratidão e respeito que sinto por você. Sempre me faltarão palavras para agradecer, mesmo assim nunca deixarei de te dizer - Obrigada.

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho foi possível graças primeiramente à Deus por me conceder todas as condições físicas e mentais e à colaboração direta ou indireta de várias pessoas e instituições. Manifesto minha gratidão a todas elas, e de forma particular:

Ao meu orientador Professor Haroldo de Araújo Ponte pela oportunidade, orientação, conhecimentos transmitidos, tempo de convivência e possibilidade de poder fazer parte da família GEA.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade.

A instituição UTFPR e ao Departamento de Química e Biologia pela disponibilização do laboratório de eletroquímica.

A Professora Doutora Cláudia H. B. Marino pela gentil colaboração neste trabalho de tese.

As Pós Doutorandas Nice e Luciana pela amizade, paciência, carinho, apoio e contribuições que foram de fundamental importância para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Aos não colegas e sim grandes amigos do laboratório Aleksandra, Guilherme, Vanessa, Eveline, Patrícia, Renata, Célia, Tatiana por toda ajuda, conselhos, risadas, almoços, besteiras, festinhas, vocês ficarão para sempre em minha lembrança e no meu coração. Adoro vocês.

Ao amigo Artem pela fundamental colaboração no início da realização desse trabalho.

Aos Amigos do laboratório de eletroquímica da UTFPR.

Ao Centro de Microscopia eletrônica da UFPR pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Varredura, em especial a funcionária Rosangela.

Ao secretário do PGMEC Márcio Tenório por estar sempre disposto a me ajudar.

Aos professores da comissão examinadora.

A Capes pelo apoio financeiro e ao LESC pela estrutura concedida.

RESUMO

No presente trabalho apresenta-se um estudo da composição e do comportamento eletroquímico dos eletrodos constituídos por Pt-PAni e Pt-PAni-Pd quando expostos ao hidrogênio. Esse estudo tem como objetivo a verificação da possibilidade de utilização dos eletrodos modificados como matriz ativa em dispositivos de sensoriamento de hidrogênio permeado em metais. Dois meios eletródicos com características diferentes relacionadas ao pH e tamanho dos contra-íons foram utilizados na síntese da PAni, um composto por ácido sulfúrico e outro por ácido canforsulfônico. O crescimento dos filmes também variou, ocorrendo até que estes atingissem cargas ciclovolamétricas correspondentes a 20, 50 e 80 ciclos. Dessa forma foi possível estudar tanto a influência da porosidade como da espessura dos filmes sobre a sensibilidade dos sistemas ao hidrogênio. Os primeiros ensaios eletroquímicos realizados por voltametria cíclica e potencial de circuito aberto apontaram uma baixa sensibilidade ao hidrogênio para o sistema constituído apenas por Pt-PAni, independente das características dos filmes. Já para o sistema composto por Pt-PAni-Pd os resultados foram bem satisfatórios, principalmente para o caso onde a PAni foi obtida na presença de ácido canforsulfônico. As imagens obtidas por MEV confirmaram maior porosidade para os filmes de PAni sintetizados em ácido canforsulfônico, bem como, as medidas de EDS e EAA, revelaram uma maior concentração de paládio eletrodepositado para o sistema onde a PAni foi sintetizada neste mesmo meio eletródico, indicando a formação de um filme com melhores propriedades redox, contendo cargas melhores distribuídas. Os ensaios de impedância eletroquímica e permeação de hidrogênio apresentaram informações importantes sobre os parâmetros elétricos, as tendências de comportamento após os carregamentos de hidrogênio, o tempo de resposta e a permeabilidade do hidrogênio. Dentre os sistemas estudados, o que se mostrou mais promissor na utilização como matriz ativa foi o Pt-PAni-Pd onde a polianilina foi sintetizada em ácido canforsulfônico.

Palavras-chave: Polianilina. Paládio. Sensor Eletroquímico. Permeação de Hidrogênio

ABSTRACT

This document presents a research of the composition and the electrochemical behavior of the electrodes constituted by Pt-PAni and Pt-PAni-Pd when exposed to the hydrogen. The main focus of this study is the verification of the possibility of using modified electrodes as active matrix in sensing of permeated hydrogen devices in metals. Two electrodic mains with different characteristics related to the pH and to the size of the counter-ions were utilized in the synthesis of the PAni, one of them composed by sulfuric acid and the other one composed by camphorsulfonic acid. The growth of the films also had a variation, occurring that they reached cyclic voltammetry loads of 20, 50 and 80 cycles respectively. Thus was possible to study either the influence of the porosity as the thickness of the films about the systems sensitivity to the hydrogen. The first electrochemical tests made by cyclic voltammetry and open circuit potential showed a low sensitivity to the hydrogen to the system constituted only by the Pt-PAni, independent of the film characteristics. For the system composed by Pt-PAni-Pd the results were more satisfactory, principally for the case where the PAni was obtained in the presence of camphorsulfonic acid. The images obtained by MEV showed higher porosity to the PAni films synthesized in camphorsulfonic acid, as well the measures of EDS and EAA revealed a higher concentration of electrodeposited palladium to the system where the PAni was synthesized in this same electrodic mean, indicating the formation of a film with better redox properties, containing well distributed loads. The electrochemical impedance and hydrogen permeation tests presented important information about the electrical parameters, the tendencies of the behavior after the hydrogen loads, the response time and the hydrogen permeability. Among the researched systems, the one that showed to be more promising in the utilization as active matrix was the Pt-PAni-Pd, where the polyaniline was synthesized in camphorsulfonic acid.

Keywords: Polyaniline. Paladium. Electrochemical Sensor. Hydrogen Permeation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os seis diferentes estágios do processo de absorção de hidrogênio pelos metais (ZUTTEL, 2007).	31
Figura 2 - Etapas de dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção, 2) Difusão, 3) recombinação dos átomos de hidrogênio e 4) formação de trincas (ROBERTSON, 2001).	32
Figura 3 - Esquema geral do mecanismo da reação usado para a interação do hidrogênio com um metal (AMOKRANE <i>et al.</i> , 2007).....	39
Figura 4 – Locais intersticiais octaédricos (o) e tetraédricos (T) para o hidrogênio nas estruturas cristalinas metálicas, CFC, HC e CCC (FUKAI, 1993).....	41
Figura 5 - Segregação do hidrogênio nos diferentes tipos de defeitos, onde as esferas cinzas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos da rede cristalina e de hidrogênio (ZUTTEL, 2007).....	43
Figura 6 - Dependência da difusibilidade aparente, D_{ap} , com a concentração de hidrogênio, C_H , para o paládio recozido e encruado (KIRCHHEIM e PUNDT, 2006).....	44
Figura 7 - Isoterma de pressão-composição, 333K, para os sistemas n-Pd-H ($d = 8-12$ nm; círculos vermelhos) e Pd policristalino-H (círculos pretos). É possível notar a redução da região de coexistência das duas fases (MÜTSCHLE E KIRCHHEIM, 1987).....	45
Figura 8 – (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, IH, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, RH. (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado (KLUTHE <i>et al.</i> , 2004).....	49
Figura 9 – Voltamograma cíclico para o paládio policristalino, em solução de NaOH 1M a 22 °C (ÂNGELO <i>et al.</i> , 2001).	57

Figura 10 – Voltamograma cíclico da platina policristalina em H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ entre 50 e 1500 mV vs. ERH a 100 mV.s ⁻¹ . (- - - >) varredura anódica. (→) varredura catódica (DOS SANTOS e TREMILIOSI F., 2001).	59
Figura 11 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores (CHIACHIO, 2004). 63	63
Figura 12 - Fórmula geral da PANi (MATTOSO, 1996).	65
Figura 13 – Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina.	66
Figura 14 – Voltamograma cíclico de crescimento eletroquímico da polianilina em solução contendo ácido sulfúrico (MOYA, 2006).....	67
Figura 15 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina (FONTANA, 2007).	69
Figura 16 – Potencial do eletrodo em função do tempo (JUAREZ e DUTRA, 2000).	77
Figura 17 – Célula de geração e detecção de hidrogênio (CARREÑO, 2003).	79
Figura 18 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (BOTT, 1992).....	82
Figura 19 - Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples, com as curvas de Bode Z e Ângulo de Fase (BORATO <i>et. al.</i> , 2004).	83
Figura 20 - Esquema de um instrumento de absorção atômica.	86
Figura 21 - Eletrodos de platina (a) utilizado nos ensaios de voltametria, PCA, impedância e (b) nos ensaio de permeação de hidrogênio.	89
Figura 22 – (a) eletrodo de referência e (b) eletrodos auxiliares de platina e grafite.	90
Figura 23 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada na realização das medidas voltamétricas, PCA e impedância.....	91
Figura 24 – Célula Eletroquímica de duplo compartimento utilizada na realização dos ensaios de permeação de hidrogênio.	92
Figura 25 – Conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos: Potenciostato/Galvanostato; computador dedicado ao sistema e célula eletroquímica.....	93
Figura 26 - Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM LV – 6360 – 300X.....	94

Figura 27 - Espectrofotômetro de absorção atômica modelo Spectraa 220.....	94
Figura 28 - Curva de calibração obtida a partir da solução padrão de paládio de 10 ppm.	99
Figura 29 – Voltamograma obtido para a platina metálica em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L ⁻¹ . Intervalo de potenciais de 0,05 V a 1,5 V (FERNANDES, 2008).....	102
Figura 30 – Voltamograma típico da polianilina. Crescimento em ácido sulfúrico 0,5 mol. L ⁻¹ , 50 ciclos, intervalo de potenciais entre 0,05 V e 1.0 V _{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ (MOYA, 2006).	103
Figura 31 - Voltamograma da Polianilina sintetizada em meio eletrolítico composto por ácido sulfúrico 0,5 mol.L ⁻¹ , sulfato de sódio 0,5 mol.L ⁻¹ e anilina 0,05 mol.L ⁻¹ . Crescimento até 50 ciclos em intervalo de potenciais de 0,05 a 1,1 V _{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	105
Figura 32 – Voltamograma da Polianilina sintetizada em meio eletrolítico composto por ácido canforsulfônico 1,0 mol.L ⁻¹ e anilina 0,05 mol.L ⁻¹ . Crescimento até 50 ciclos em intervalo de potenciais de 0,05 a 1,1 V _{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	105
Figura 33 – Curvas de crescimento obtidas através da relação densidade de corrente do primeiro pico anódico versus número de ciclos para polianilina em solução de ácido sulfúrico e canforsulfônico.	106
Figura 34 - Ilustração esquemática da possível evolução das camadas de paládio eletrodepositadas sobre platina (BALL <i>et al</i> , 2003).....	108
Figura 35 – Voltamograma obtido após a eletrodeposição de paládio sobre a superfície da platina.	110
Figura 36 – Voltamograma obtido para o paládio eletrodepositado sobre a superfície da polianilina crescida até 50 ciclos em solução contendo ácido sulfúrico.....	110
Figura 37 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 20 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Os tempos de carregamentos de hidrogênio empregados foram: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.....	112
Figura 38 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 20 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os tempos de carregamento foram os mesmos observados no caso anterior.	112

Figura 39 – Gráfico de PCA's para PAni crescida até 50 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Os tempos de carregamentos empregados foram: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.....	114
Figura 40 – Gráfico de PCA's para PAni crescida até 50 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os tempos de carregamento empregados foram os mesmos que o caso anterior.	114
Figura 41 – Gráfico de PCA's para PAni crescida até 80 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Carregamentos com hidrogênio de: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.....	116
Figura 42 – Gráfico de PCA's para PAni crescida até 80 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os mesmo tempos de carregamento foram adotados.	116
Figura 43 - Gráfico de PCA's para PAni crescida até 50 ciclos em solução de ácido sulfúrico com paládio eletrodepositado. Tempos de carregamentos: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.....	120
Figura 44 - Gráfico de PCA's para PAni crescida até 50 ciclos em solução de ácido canforsulfônico, com paládio eletrodepositado. Tempos de carregamentos: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.	120
Figura 45 – Curvas de PCA para paládio eletrodepositado sobre platina com duração de 3600s. Tempos de carregamentos iguais a: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.....	123
Figura 46 – Curvas de PCA's para platina metálica com duração de 3600s, para os tempos de carregamento já descritos anteriormente.	123
Figura 47 – Micrografias de MEV para os eletrodos compostos apenas por PAni crescida em ácido sulfúrico e em CSA.....	126
Figura 48 – Micrografias de MEV para os eletrodos compostos por PAni e Pd em ácido sulfúrico e CSA.....	128
Figura 49 - Curvas de crescimento das cargas eletroativas extraídas dos voltamogramas de crescimento da PAni sintetizada em solução de ácido sulfúrico e CSA.....	129
Figura 50 – Espectro de EDS para a amostra contendo paládio eletrodepositado sobre superfície da polianilina sintetizada em ácido sulfúrico.....	130

Figura 51 - Espectro de EDS para a amostra contendo paládio eletrodepositado sobre superfície da polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico.	130
Figura 52 - Gráficos de reversibilidade dos eletrodos compostos por Pt-PAni-Pd para os seguintes tempos de carregamentos de hidrogênio: a) 120s, b) 300s, c) 900s e d) 1200s.....	132
Figura 53 – Curvas de variações de carga logo após o término de cada carregamento de hidrogênio. (a) PAni em ácido sulfúrico e (b) PAni em CSA.	133
Figura 54 - Curvas de Permeação de hidrogênio para o eletrodo Pt-PAni-Pd onde a PAni foi sintetizada em ácido sulfúrico. Os potenciais catódicos aplicados foram de 0,1 a 0,35 V.....	136
Figura 55 – Curvas de Permeação de hidrogênio para o eletrodo Pt-PAni-Pd onde a PAni foi sintetizada em CSA. Os potenciais catódicos aplicados foram de 0,1 a 0,35 V.....	136
Figura 56 – Circuito de Randles, proposto para um sistema eletroquímico.....	139
Figura 57 – Espectros de impedância no plano complexo para os eletrodos compostos por platina e polianilina: (a) em ácido sulfúrico e (b) em ácido canforsulfônico.	141
Figura 58 – Espectros de impedância no plano complexo para os eletrodos compostos por platina, polianilina e paládio: (a) em ácido sulfúrico e (b) em ácido canforsulfônico.....	141
Figura 59 – Diagrama de Bode para o sistema composto por platina e polianilina: (a) ácido sulfúrico e (b) ácido canforsulfônico após 1200 s de carregamento.	143
Figura 60 – Diagrama de Bode para o sistema composto por platina, polianilina e paládio: (a) ácido sulfúrico e (b) ácido canforsulfônico após 1200s de carregamento.	143
Figura 61 – Curvas de resistência de polarização para cada eletrodo em estudo antes e após os diferentes tempos de carregamento com hidrogênio.	146
Figura 62 – Curvas de capacitância para cada eletrodo em estudo antes e após os diferentes tempos de carregamento com hidrogênio.	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química (COUTINHO <i>et al.</i> , 2001).....	29
Tabela 2 - Parâmetros do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns metais CCC e CFC (MIRANDA E RODRIGUES, 1994).	35
Tabela 3 – (a) O = representa os sítios octaédricos e T = os sítios tetraédricos; (b) número de sítios intersticiais por átomo do metal e (c) esfera de raio máximo para ser acomodada no espaço intersticial formado pelos átomos esféricos do metal. Em unidades do raio do átomo do metal (FUKAI, 1993).	42
Tabela 4 – Condutividade nos diferentes estados de oxidação da Polianilina (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).	66
Tabela 5 – Variação da coloração do filme de PANi devido a aplicação de diferentes potenciais para condições de síntese semelhantes às adotadas no presente trabalho (BIANCHI, 1999).....	68
Tabela 6 – Condições de leitura amostra/padrão para as análises por espectroscopia de absorção atômica.....	99
Tabela 7 – Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos.	113
Tabela 8 - Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos com PANi sintetizada até 50 ciclos.	115
Tabela 9 – Valores dos potenciais de equilíbrio e suas variações após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos onde a PANi foi sintetizada até 80 ciclos.	117
Tabela 10 – Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos com polianilina sintetizada até 50 ciclos.	122
Tabela 11 - Resultado da análise de EDS para os eletrodos (Pt-PANi-Pd) em CSA e ácido sulfúrico em porcentagem em peso.....	131

Tabela 12 – Respectivas correntes de permeação para os potenciais catódicos aplicados em ambos os eletrodos.....	137
Tabela 13 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina e polianilina em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico.....	144
Tabela 14 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina e polianilina em meio eletrolítico contendo ácido canforsulfônico.....	144
Tabela 15 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina, polianilina e paládio em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico.	145
Tabela 16 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina, polianilina e paládio em meio eletrolítico contendo ácido canforsulfônico.....	145

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>a</i>	Atividade
A	Área
Al	Alumínio
Au	Ouro
c	Concentração
C	Carbono
ccc	Cúbica de Corpo Centrado
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
cfc	Cúbica de Face Centrada
C_H	Concentração de Hidrogênio
CH₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CSA	Ácido Canforsulfônico
Cu	Cobre
CuCl₂	Cloreto de Cobre
D	Coeficiente de difusão
D_{ap}	Dependência da difusibilidade aparente
E_a	Energia de ativação
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EB	Base Esmeraldina
E_D	Energia de dissociação
E_{fis}	Energia de fisissorção
E_{quim}	Energia de quimissorção
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
<i>f</i>	Fugacidade
F	Constante de Faraday
H⁺	Hidrogênio Protônico
H₀	Hidrogênio Atômico
H₂	Hidrogênio Molecular

H₂S	Ácido sulfídrico
H_{abs}	Hidrogênio Absorvido
HB	Hydrogen Blistering
hc	Hexagonal compacta
HIC	Hydrogen induced cracking
H_xM	Hidretos
I	Corrente de oxidação
IH	Aprisionadores de hidrogênio Irreversíveis
Ir	Irídio
J	Fluxo
K	Constante de Sievert
kT	Energia Térmica
L	Espessura
LB	Base Leucoesmeraldina
M	Metal
MH_{abs}	Átomo de hidrogênio absorvido no metal
MH_{ads}	Átomo de hidrogênio adsorvido no metal
-N-	Nitrogênio amina
-N=	Nitrogênio imina
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
n-Pd	Paládio nanocristalino
O	Sítios octaédricos
Os	Ósmio
P	Pressão
P	Permeabilidade
PAni	Polianilina
PB	Base Pernigranilina
PCA	Potencial de Circuito Aberto
Pd	Paládio
PdO	Óxido de Paládio
P_{H2}	Pressão Parcial de gás hidrogênio

Pt	Platina
Q	Carga
Q_H	Calor da solução
R	Constante universal dos gases
Rh	Ródio
RH	Aprisionadores de hidrogênio Reversíveis
Rp	Resistência de polarização
Rs	Resistência da solução
Ru	Rutênio
S	Solubilidade
SOHIC	Stress oriented hydrogen induced craking
SSC	Sulfide Stress Craking
t	Tempo
T	Temperatura
T	Sítios tetraédricos
Ta	Tântalo
V	Vanádio
x	Posição
Z	Impedância eletroquímica
Zi	Impedância Imaginária
Zr	Impedância Real
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
ΔG	Energia Livre
ΔH	Entalpia
ΔS	Entropia
θ	Ângulo de fase
μ	Potencial Químico
μ₀	Potencial Químico no estado padrão
π	Pi
σ	Sigma

ϕ

Coeficiente da fugacidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	23
1.2	OBJETIVO	25
1.2.1	Objetivo Geral	25
1.2.2	Objetivos Específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	EFEITOS DA INTERAÇÃO ENTRE O HIDROGÊNIO E OS METAIS	27
2.1.1	Aspectos Gerais da Reação Sólido-Gás	27
2.1.2	Processos de adsorção entre um gás e um sólido.....	27
2.1.3	Hidrogênio em Metais	29
2.1.4	Difusibilidade do Hidrogênio	33
2.1.5	Solubilidade do Hidrogênio	35
2.1.6	Permeabilidade do Hidrogênio.....	38
2.1.7	Mecanismos de Interação	39
2.1.8	Estado e Localização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas.....	40
2.1.9	Interação do H com os defeitos cristalinos.....	42
2.1.10	Fragilização por Hidrogênio	46
2.1.11	Danos provocados pelo hidrogênio.....	49
2.1.12	Sensores de Hidrogênio.....	51
2.1.13	Interação Hidrogênio – Paládio	55
2.1.14	Interação hidrogênio – platina.....	58
2.2	POLÍMEROS CONDUTORES.....	60
2.2.1	Considerações gerais	60
2.2.2	Polianilina.....	64
2.2.3	Mecanismos de polimerização da polianilina	68
2.2.4	Polianilina aplicada em Sensores	70
2.2.5	Interação de cátions metálicos ou metais com polímeros condutores	73

2.3	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	75
2.3.1	Potencial de Circuito Aberto.....	75
2.3.2	Voltametria Cíclica	75
2.3.3	Cronopotenciometria.....	76
2.3.4	Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio	78
2.3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	80
2.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	83
2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	83
2.4.2	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.....	84
2.4.3	Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama	85
3	EXPERIMENTAL	88
3.1	REAGENTES E SOLUÇÃO.....	88
3.2	ELETRODOS.....	89
3.3	CÉLULA ELETROQUÍMICA	91
3.4	EQUIPAMENTOS.....	93
3.5	METODOLOGIA.....	95
3.5.1	Síntese da polianilina	95
3.5.2	Eletrodeposição de paládio sobre platina e polianilina.....	95
3.5.3	Ensaio para determinação do potencial de evolução de hidrogênio	96
3.5.4	Ensaio de Potencial de circuito aberto (PCA).....	96
3.5.5	Ensaio de Reversibilidade.....	96
3.5.6	Ensaio de Permeação de Hidrogênio.....	97
3.5.7	Ensaio de impedância eletroquímica.....	97
3.5.8	Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura.	98
3.5.9	Medidas de absorção atômica	98
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS.....	102

4.1.1	Voltamogramas Cíclicos	102
4.1.2	Influencia da espessura sobre a sensibilidade da polianilina ao hidrogênio.....	111
4.1.3	Influencia do paládio na sensibilidade da polianilina ao hidrogênio	118
4.1.4	Influência da polianilina.....	122
4.1.5	Análises Microscópicas.....	124
4.1.6	Ensaio de reversibilidade	131
4.1.7	Ensaio de Permeação de hidrogênio	135
4.1.8	Ensaio de Impedância Eletroquímica	138
5	CONCLUSÃO	152
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	154

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem uma notável perda de recursos para a indústria. O aumento dos custos decorre, não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, lucros cessantes em função da inatividade e perda de rendimento. Além disso, existem os fatores psicológicos decorrentes da suspeita de insegurança em equipamentos, que comprometem a produtividade (ZAKROCZMSKI *et al.*, 2005).

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõem o processo de refino. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo processos de fragilização por hidrogênio, ou seja, o acúmulo de hidrogênio na estrutura metálica, mesmo que em pequenas quantidades, favorece a propagação de trincas e corrosão devido à alterações significativas que este gás é capaz de ocasionar nas propriedades do metal, principalmente ligadas a redução da ductilidade e da tensão verdadeira de fratura.

Atualmente, no meio tecnológico e científico existe o interesse de se entender detalhadamente o papel da interação do hidrogênio com os materiais, especificamente os metálicos: seja para benefício energético, seja para evitar prejuízos materiais em grandes empresas. O primeiro dos casos trata-se da necessidade de encontrar materiais capazes de armazenar o hidrogênio para as células a combustível. O outro se trata das perdas de propriedades mecânicas nos metais estruturais causadas pela interação do hidrogênio com o metal (SIDDIQUI *et al.*, 2005).

Uma solução para minimizar o problema referente à interação metal-hidrogênio poderia estar relacionada à modificação das condições de trabalho dos equipamentos, mas isto acabaria se tornando inviável para as metas de produção empresarial. Nesse contexto, o que se tem feito atualmente é optar por uma seleção mais rigorosa de materiais e/ou um controle mais severo das possíveis

fontes de hidrogênio e monitoramento dos possíveis danos no ambiente de trabalho.

Alguns sensores foram desenvolvidos para tentar evitar ou minimizar os prejuízos causados pelo hidrogênio, no entanto, é consenso admitir que todos os dispositivos possuem limitações. Trabalhos têm sido feitos para ultrapassar tais limitações, tanto em termos de melhoria dos atuais sensores como no desenvolvimento de novas tecnologias. Porém, uma solução definitiva para o problema ainda não foi encontrada e por isso se faz extremamente necessário o contínuo incentivo ao estudo de métodos de monitoramento para detecção de hidrogênio presente na estrutura dos materiais metálicos (ZOLTOWSKI, 2006).

Os polímeros condutores possuem um grande potencial de aplicação em sensores, pois na presença de determinadas substâncias químicas sofrem diversas alterações físico-químicas, devido a variações em seus estados de oxidação. Estas acabam tendo como efeito primário uma mudança na mobilidade dos portadores de carga, fazendo com que o sinal de resposta seja analiticamente mensurável. Sensores de polímeros condutores são geralmente fabricados pela deposição dos filmes poliméricos sobre eletrodos interdigitados de configuração pré-determinada, a membrana polimérica atua como matriz suporte imobilizando moléculas específicas (LINDORFS e IVASAKA, 2002).

A polianilina é um exemplo de polímero condutor que pode ser utilizado como sensor devido a sua diferente permeabilidade e seletividade de íons nos seus estados, dopado e não dopado. Além disso, suas propriedades redox e morfológicas podem ser facilmente alteradas variando-se as condições de síntese como, número de ciclos de crescimento, intervalo de potenciais e velocidade de varredura, bem como, o pH do eletrólito e tamanho do contra-íon. Essas inúmeras possibilidades, conseqüentemente, levam à obtenção de filmes com propriedades bem diferentes e específicas para cada tipo de aplicação, ou seja, podem ser obtidos filmes com maior ou menor grau de porosidade, finos ou espessos, com cadeias alinhadas ou emaranhadas, entre várias outras características (BHADRA *et al.*, 2009).

Para os vários sensores fabricados com polianilina, podem ser observadas as mais diversas aplicações, como por exemplo, sensores de temperatura, sensores mecânicos (de pressão, de aceleração, de vibração e de deformação),

sensores gustativos, sensores de umidade, sensores para os mais variados tipos de gases, biossensores, sensores seletivos a íons e outros tipos, tais como sensores para componentes líquidos (LEE *et al.*, 2003).

Outro material com características especiais com relação ao hidrogênio e que merece muita atenção é o paládio. Este metal além de apresentar excelente capacidade de adsorção e absorção de hidrogênio, assim como, durabilidade e eficiência em função de carregamento e descarregamento de hidrogênio, também é capaz de se comportar como uma “esponja” acomodando quantidades de hidrogênio em sua rede cristalina próximas à 900 vezes o seu volume (AZAMBUJA *et al.*, 2006).

Desta forma, este trabalho buscou estudar o comportamento eletroquímico de eletrodos de platina cobertos com polímero condutor (polianilina) e eletrodos modificados com polianilina e paládio na presença de hidrogênio a fim de se analisar a viabilidade de se desenvolver um sensor para o monitoramento de hidrogênio permeado em metais.

1.2 OBJETIVO

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas eletródicos complexos constituídos por Pt-PAni e Pt-PAni-Pd quando expostos ao hidrogênio. A polianilina e muitos de seus derivados são sensíveis a vários tipos de gases, assim como o paládio também se sensibiliza, com facilidade, frente ao hidrogênio. Esses fatos indicam uma possível aplicação desses eletrodos modificados como sensores ou indicadores de hidrogênio.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivo específico procurou-se estudar condições experimentais que permitissem avaliar:

- A influência da porosidade e espessura dos filmes de polianilina sobre a sensibilidade dos sistemas ao hidrogênio.
- A influência da presença do paládio eletrodepositado sobre o filme de polianilina nas propriedades redox dos eletrodos;
- A composição e características morfológicas dos filmes poliméricos e dos eletrodepósitos de paládio;
- A reversibilidade das propriedades redox dos eletrodos após os ciclos de carregamento de hidrogênio;
- Permeabilidade do hidrogênio pelos eletrodos através de utilização da célula de Devanathan-Stachurski.
- O comportamento capacitivo e resistivo dos eletrodos em função do tempo de exposição ao hidrogênio;

Baseado nos resultados destes estudos pretendeu-se obter informações sobre tempo de resposta, repetibilidade, vida útil dos eletrodos, entre outras variáveis que fossem consideradas de interesse para a avaliação do desempenho dos eletrodos e, possivelmente, de elementos detectores ou sensores de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EFEITOS DA INTERAÇÃO ENTRE O HIDROGÊNIO E OS METAIS

2.1.1 Aspectos Gerais da Reação Sólido-Gás

As forças moleculares que existem na superfície de um líquido estão em um estado de desbalanceamento, também chamadas de estado insaturado. O mesmo é verdade para a superfície de um sólido, onde as moléculas ou íons na superfície de um cristal não têm todas as forças satisfeitas pela união com outras partículas. Como resultado desta insaturação, superfícies sólidas e líquidas tendem a satisfazer suas forças residuais pela atração mútua e pela retenção na superfície de gases ou partículas dissolvidas com as quais tenham entrado em contato (RODRIGUES e MIRANDA, 1994).

De um modo geral, são quatro as reações intermediárias, ou etapas, envolvidas nas reações gás-sólido:

- Transporte do gás na fase gasosa, para a superfície da partícula do reagente sólido.
- Adsorção dos reagentes gasosos sobre as superfícies sólidas e a dessorção dos produtos gasosos das superfícies sólidas.
- A reação química efetiva (real) entre o gás adsorvido e o sólido.
- Difusão do reagente gasoso ou do produto gasoso através dos poros do produto sólido da reação ou através dos poros do sólido parcialmente reagido.

2.1.2 Processos de adsorção entre um gás e um sólido

Um átomo ou molécula ao atingir uma superfície sólida pode ser refletido especularmente ou difratado sem perder energia; pode perder energia para os

átomos superficiais por excitá-los vibracionalmente ou eletricamente e pode ser então espalhado inelasticamente. Alternativamente, pode perder energia suficiente para ficar preso na superfície, quando o fenômeno chamado de adsorção ocorre. (RODRIGUEZ *et. al.*, 2000).

Todo sistema em que exista um gás e um sólido pode estar sujeito à adsorção. Do ponto de vista termodinâmico, sempre que a energia livre de formação da interface for positiva, ter-se-a um pré-requisito para a adsorção. Do contrário, flutuações do sistema levariam a uma completa dissociação de uma fase em outra (ADAMSON e GAST, 1997).

Adsorção, por tanto, pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido.

A forma mais fraca de adsorção é chamada de adsorção física, ou fisissorção. Neste caso, as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As forças que ligam as moléculas à superfície são do tipo Van der Waals. Este tipo de interação não envolve transferência de carga entre o substrato e o adsorvido, ou seja, não é uma verdadeira ligação química e conseqüentemente, a natureza química do substrato se mantém inalterada. A força atrativa provém da interação do sólido polarizável com as flutuações quânticas dipolares da distribuição de cargas dos átomos. Em outras palavras, os elétrons moleculares são atraídos às suas imagens no sólido. Há pouca ou nenhuma dependência com o arranjo cristalográfico do substrato (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Já a adsorção química ou quimissorção ocorre quando há troca de elétrons entre uma molécula adsorvida e a superfície com a formação de uma ligação química superficial. O grau desta troca de elétrons determina o tipo de ligação: uma ligação covalente é formada quando os elétrons responsáveis pela ligação se movem em orbitais entre o substrato e o adsorvido; ou, no caso mais extremo, quando números inteiros de elétrons são transferidos do adsorvido ao próximo átomo da superfície, ou vice-versa, uma ligação iônica se forma. Este mecanismo de adsorção é geralmente mais rápido que a adsorção física, e também a ligação é

mais forte. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvido do substrato. A estrutura cristalográfica da superfície é extremamente importante (COUTINHO *et al.*, 2001). Na Tabela 1 encontram-se apresentadas as principais diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química (COUTINHO *et al.*, 2001).

Adsorção Física	Adsorção Química
- Causada por forças de Van der Waals.	- Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes e iônicas.
- Não há transferência de elétrons.	- Há transferência de elétrons.
- Calor de adsorção = 2-6 Kcal/mol.	- Calor de adsorção = 10-200 kcal/mol.
- Fenômeno geral para qualquer espécie	- Fenômeno específico e seletivo.
- A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	- A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
- Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	- Somente há formação de monocamadas.
- Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	- Acontece também a altas temperaturas.
- Lenta ou rápida.	- Instantânea.
- Adsorvente quase não é afetado.	- Adsorvente altamente modificado na superfície.

2.1.3 Hidrogênio em Metais

O hidrogênio por ser um elemento muito menor que os átomos metálicos pode difundir-se facilmente nos sólidos esteja ele na forma atômica ou na forma protônica, de forma muito mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional. Isso ocorre devido ao seu elevado coeficiente de difusão e sua baixa energia de ativação, decorrentes de sua pequena massa. Já no seu estado

natural, na forma de gás, o hidrogênio se torna muito grande para conseguir difundir-se intersticialmente na maioria dos metais, com isso, só é capaz de penetrar no metal quando este se encontra no estado fundido. O hidrogênio pode dissociar-se a partir do gás H_2 , da água ou de produtos químicos como o gás sulfídrico e o metano (BESENBACHER *et al.*, 1985).

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto com o gás, o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal. A fenomenologia da dissolução do hidrogênio nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e difusão (COTTERILL, 1961).

Longe da superfície do metal, dois átomos de hidrogênio separados possuem energia maior que uma molécula de H_2 , sendo esta diferença igual a energia de dissociação da última, ou seja, $E_D = 435,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Quando a distância entre a molécula de H_2 e a superfície do metal atinge o valor de aproximadamente, 0,2 nm ou a distância correspondente ao raio da molécula, surge a primeira interação atrativa entre eles, a força de Van der Waals, provocando a adsorção física da molécula, $E_{fis} = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Mais próximo a superfície, o hidrogênio tem que ultrapassar uma barreira de ativação, cuja a altura depende dos elementos presentes na superfície do metal, para dissociar-se e formar uma ligação H-M, processo chamado de adsorção química, energia $E_{quim} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Os átomos de hidrogênio adsorvidos quimicamente podem ter alta mobilidade superficial, interagir uns com os outros e formar fases superficiais. Na fase seguinte, o hidrogênio adsorvido quimicamente pode entrar na camada sub-superficial e finalmente difundir-se pelo metal através de seus sítios intersticiais (ZUTTEL, 2003).

Quando em baixas proporções, razão $H/M < 0,1$, os átomos de hidrogênio são dissolvidos exotermicamente no metal-solução sólida, fase α , e este, por sua vez, sofre uma expansão em sua rede cristalina proporcional à concentração de hidrogênio. Para concentrações maiores de hidrogênio no metal, $H/M > 0,1$, uma forte interação H-H ganha importância por causa da expansão da rede e a fase hidreto, fase β , nucleia e cresce. A concentração de hidrogênio nesta fase é usualmente $H/M=1$. A expansão volumétrica entre as fases α e β coexistentes corresponde, em muitos casos, a algo entre 10 e 20% do volume da rede

(ZUTTEL, 2003). As Figuras 1 e 2 ilustram de forma diferente as etapas do processo de interação do hidrogênio com os metais.

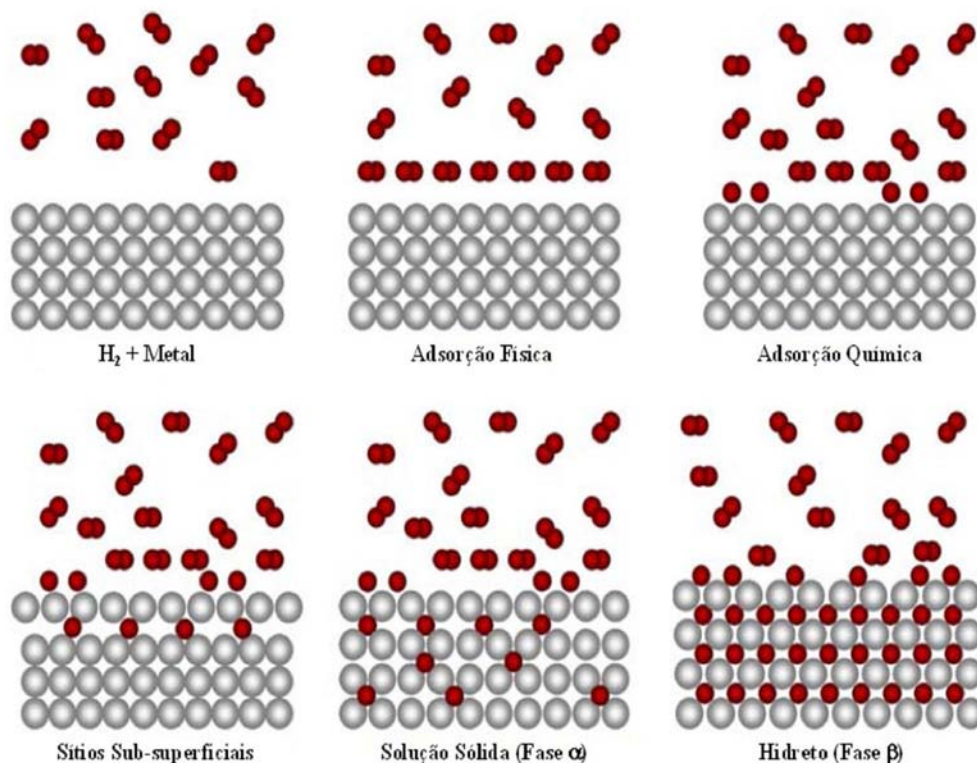


Figura 1 - Os seis diferentes estágios do processo de absorção de hidrogênio pelos metais (ZUTTEL, 2007).

Na parte superior à esquerda o metal e o hidrogênio gasoso estão em duas fases separadas. As moléculas de H podem ser encontradas adsorvidas fisicamente a baixas temperaturas. As moléculas de H interagem com elétrons na superfície do metal, se dissociam e se ligam aos átomos do metal sendo absorvidas quimicamente. O hidrogênio pode entrar em uma camada sub-superficial e difundir-se dentro do metal formando uma solução sólida (fase α). Finalmente, a interação hidrogênio-hidrogênio (expansão volumétrica) onde se torna importante a fase hidreto e se forma a (fase β).

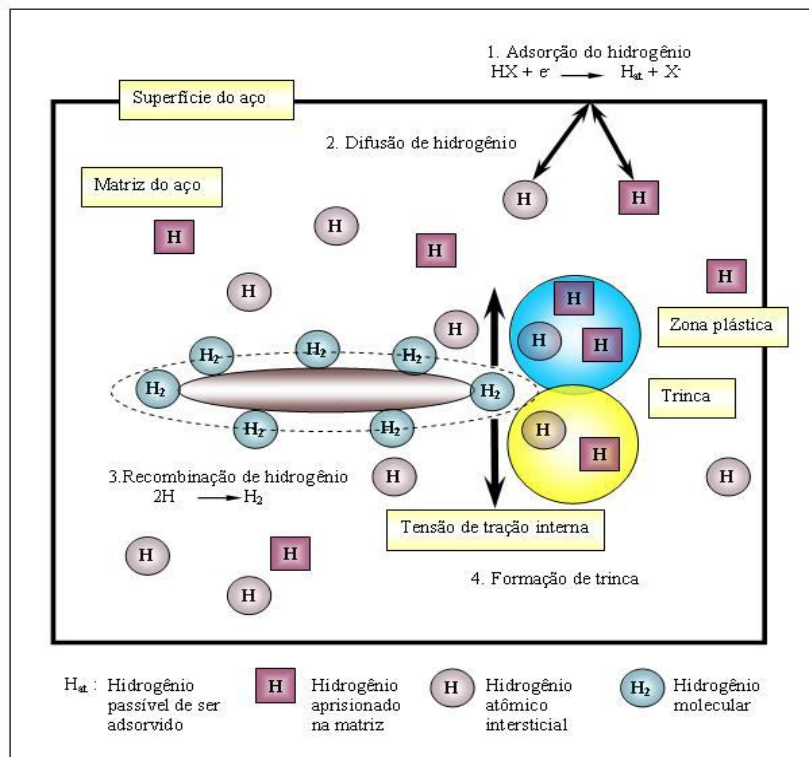


Figura 2 - Etapas de dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção, 2) Difusão, 3) recombinação dos átomos de hidrogênio e 4) formação de trincas (ROBERTSON, 2001).

Cada material metálico tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio. Um fator crítico para que o hidrogênio seja absorvido por um metal é a superfície deste, uma vez que ela ativa a dissociação das moléculas de hidrogênio gasosas, permitindo a posterior difusão para dentro do material. Por isto, essas diferenças são qualificáveis por meio de três propriedades, as quais são fundamentadas pelas leis que regem os fenômenos de transporte (GAVRILJUK *et al.*, 2003). Essas propriedades são:

- *A difusividade*: também conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.
- *A solubilidade*: concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, a maioria das vezes está relacionada à

concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal;
e, no volume do material.

- A *permeabilidade*: quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num tempo determinado.

2.1.4 Difusibilidade do Hidrogênio

A mobilidade de uma espécie atômica num meio isotrópico é descrita por um parâmetro denominado coeficiente de difusão. Este é definido através de grandezas mensuráveis, o fluxo resultante das espécies difundentes e o gradiente de concentração (AZAMBUJA e DOS SANTOS, 2004).

Em processos de absorção ou dessorção de gases por corpos metálicos, nos quais a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação, procura-se pelo perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal e pela sua dependência com o tempo de reação. Entretanto, em certas circunstâncias, o conhecimento sobre a relação entre a quantidade total de gás absorvido ou dessorvido e a concentração média na amostra em função do tempo, são suficientes (FUKAI, 1993).

Estas grandezas podem ser encontradas, na prática, resolvendo-se as equações de Fick para a difusão, um problema fortemente dependente da condição inicial, distribuição uniforme ou não da concentração, da geometria do corpo sólido e condição de contorno.

A primeira lei de Fick trata da relação entre o gradiente de concentração, c , e o fluxo, J , de átomos transportados. No caso mais simples, de uma única dimensão, x , a relação é a que se segue:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão, ou difusividade, expresso, por exemplo, em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em sentido contrário ao do

gradiente de concentração, ou seja, o fluxo é da região de maior concentração para a de menor concentração.

Obedecendo às condições de continuidade e restringindo o problema à situação em que o coeficiente de difusão, D , não dependa da concentração, e, por conseguinte, não dependa da posição, ainda unidimensionalmente, a segunda lei de Fick, equação 2, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Esta relação acopla, portanto, a variação temporal de c com a variação de c na direção x . Numa dada rede cristalina, o coeficiente de difusão do hidrogênio, D , depende, principalmente, da temperatura T do sistema. Em muitos casos, para uma dada faixa de temperaturas, a dependência de D com T pode ser descrita com uma relação do tipo Arrhenius, conforme a equação abaixo:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial, R a constante universal dos gases e E_a a energia de ativação para a difusão.

Para ilustrar a difusibilidade do hidrogênio, a Tabela 2 mostra os valores de D_0 e E_a para alguns metais com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e cúbica de face centrada (cfc). Os dados da tabela mostram que, geralmente, para uma mesma temperatura, a difusão do hidrogênio é mais rápida nos metais ccc do que nos cfc; uma vez que a energia de ativação para a mesma é consideravelmente menor na rede dos primeiros do que dos últimos. Isto ocorre, pois, na rede ccc, freqüentemente a distância entre os sítios intersticiais é menor, além da interferência dos átomos de metal nos caminhos de difusão desta rede ser menos intensa que nas redes cfc (MIRANDA E RODRIGUES, 1994).

Tabela 2 - Parâmetros do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns metais CCC e CFC (MIRANDA E RODRIGUES, 1994).

Metal (CFC)	T (K)	D ($10^{-8} \text{ m}_2.\text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Cu	723-1200	11,3	0,40
Ni	220-330	1,8	0,40
	385-620	6,7	0,41
	620-1600	6,9	0,42
Pd	230-760	2,9	0,230
Metal (CCC)	T (K)	D ($10^{-8} \text{ m}_2.\text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Fe	290-1040	4,2	0,040
V	143-667	$3,1 \pm 0,8$	0,045
	810-1380	8,9	0,113
Nb	108-250	$0,9 \pm 0,2$	$0,068 \pm 0,004$
	250-560	$5,0 \pm 1,0$	$0,106 \pm 0,006$
	873-1390	10	0,144
Ta	90-190	$0,028 \pm 0,012$	$0,042 \pm 0,006$
	250-573	$4,2 \pm 1,2$	$0,136 \pm 0,010$
	986-1386	10	0,167

2.1.5 Solubilidade do Hidrogênio

Considerando um volume de gás hidrogênio puro sob uma pressão, p , a uma dada temperatura, T , em contato com um metal, M , à mesma temperatura, a reação de equilíbrio entre o gás e o metal é descrita como sendo (SHEWMON, 1998):



A atividade termodinâmica, a , da substância dissolvida, neste caso o hidrogênio, em função do seu potencial químico, μ , é dada pela seguinte relação:

$$a = \exp\left(\frac{\mu}{RT}\right) \quad (5)$$

onde R é a constante dos gases.

No equilíbrio termodinâmico a atividade do hidrogênio deve ser a mesma em todas as fases o que inclui o metal e o meio. Esta relação pode ser escrita como sendo:

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{2} \ln P_{H_2} \quad (6)$$

onde μ_0 é o valor do potencial químico no estado padrão à pressão de 1 atmosfera, na temperatura de 25°C e P_{H_2} é a pressão parcial de gás hidrogênio. Combinando as equações acima tem-se que:

$$a = \sqrt{P_{H_2}} \exp\left(\frac{\mu_0}{RT}\right) \quad (7)$$

Como o hidrogênio é dissolvido nos metais e ligas metálicas sob a forma atômica, a atividade, a , passa a ser proporcional a concentração de hidrogênio, C_H , que pela lei de Sievert é dada por:

$$C_H = K \sqrt{P_H} \quad (8)$$

onde K é a constante de Sievert.

Esta relação indica que a concentração de hidrogênio no metal aumenta linearmente com a raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio a uma temperatura constante. Isto é, se não há formação de hidreto.

A fugacidade f descreve o desvio do gás real a partir do comportamento do gás ideal, mantendo a mesma forma funcional da lei dos gases ideais. Para altas fugacidades, a pressão a qual pode ser desenvolvida em lacunas é muito menor (SHEWMON, 1998).

Relacionando a concentração de hidrogênio com a fugacidade, a lei de Sievert pode ser escrita como:

$$C_H = \left(\frac{K}{\gamma} \right) f^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

onde gama γ é o coeficiente de atividade e K é a constante de equilíbrio para a reação $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{gás}) \leftrightarrow \text{H} (\text{solução})$. O coeficiente de fugacidade é $\phi = f / p$.

Por definição, a solubilidade S é igual à concentração de hidrogênio dissolvido no metal, logo tem-se que:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (10)$$

onde ΔG é a energia livre do sistema correspondente à dissolução de 1 mol de hidrogênio em solução sólida sob pressão de 1 atmosfera, contendo 1% de gás puro.

Admitindo-se que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH e ΔS são respectivamente a entalpia e a entropia da dissolução, a solubilidade do hidrogênio pode ser escrita da seguinte forma:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (11)$$

Como em geral o calor de solução ΔH é chamado de Q_H , e o primeiro termo da equação é chamado de S_0 que vale $S_0 = \sqrt{P_H} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$, logo tem-se que:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (12)$$

ou

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-Q_H}{RT}\right) \quad (13)$$

Se a solubilidade, S , aumenta com o aumento da temperatura, T , a volume constante, significa dizer que a entalpia, H , é positiva, logo a dissolução do hidrogênio no metal é endotérmica.

2.1.6 Permeabilidade do Hidrogênio

A permeabilidade (P) é o produto da solubilidade pela difusibilidade e esta grandeza exprime a facilidade (ou dificuldade) com que o hidrogênio atravessa uma camada padrão de um material sob determinadas condições de temperatura e pressão. Unidade: $[mol.m^{-1}.s^{-1}]$ (BASILE *et. al.*, 2008).

Para amostras em forma de chapa, a variação do parâmetro de permeabilidade em função do tempo (t) que a amostra absorve hidrogênio e da posição (x) ao longo da espessura (L) é dada por:

$$P(x, t) = D C(x, t) \quad (14)$$

onde D é o coeficiente de difusão do hidrogênio no material e $C(x,t)$ é a concentração do hidrogênio. Quando o parâmetro de permeabilidade torna-se constante e independente do tempo (quando o estado estacionário é atingido), a concentração passa a representar o limite de solubilidade (S) e o parâmetro de permeabilidade passa a ser chamado de permeabilidade do hidrogênio no material, podendo-se escrever: $P = D S$.

2.1.7 Mecanismos de Interação

Usualmente, considera-se que átomos de hidrogênio penetram no metal por um mecanismo de dois estágios, indireto, ou por um mecanismo de absorção direta. As equações abaixo são descritas assumindo-se que ambos os processos ocorram em paralelo, conforme esquematizado na Figura 3 (AMOKRANE *et al.*, 2007).

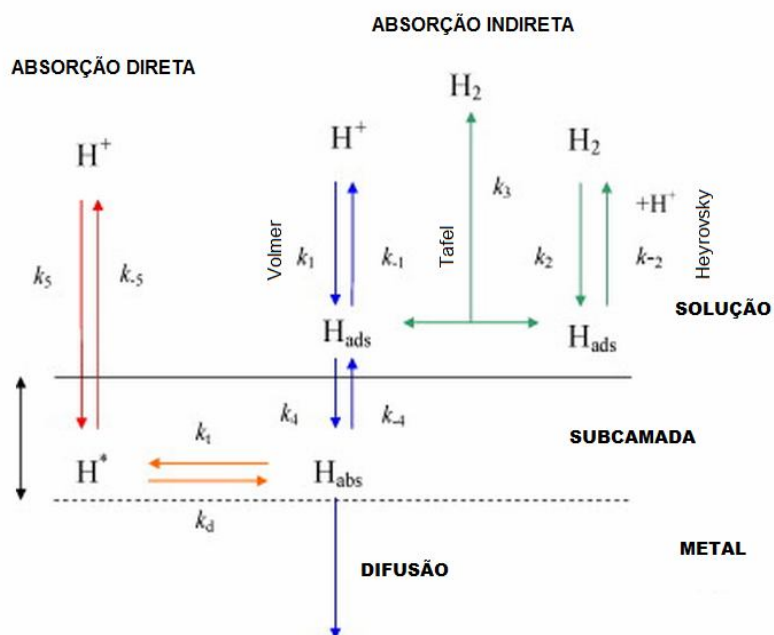
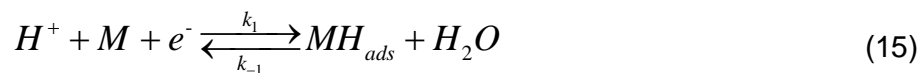


Figura 3 - Esquema geral do mecanismo da reação usado para a interação do hidrogênio com um metal (AMOKRANE *et al.*, 2007).

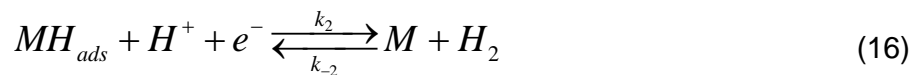
O primeiro passo da absorção indireta é a adsorção do hidrogênio (reação de Volmer):



onde M é o local de adsorção na superfície metálica e MH_{ads} é o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo.

O hidrogênio adsorvido pode formar hidrogênio gasoso de acordo com os dois processos abaixo descrito:

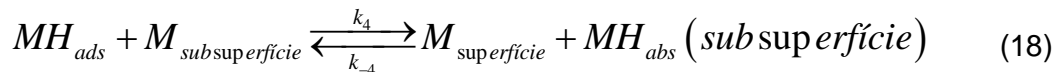
a) Dessorção eletroquímica (reação de Heyrovsky):



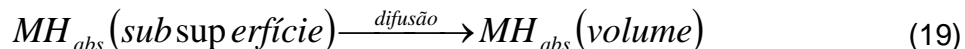
b) Recombinação química (reação de Tafel):



A reação de adsorção é seguida pela absorção do hidrogênio dentro de uma camada subsuperficial:



Assim como pela difusão adicional em todo volume do metal:



Sendo H_{abs} difundido de um local M_1 para outro M_2 .

2.1.8 Estado e Localização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas

A ligação atômica em metais é de caráter não direcional e, conseqüentemente, não existem restrições em relação ao número e à posição dos átomos vizinhos mais próximos até que o número de coordenação seja atingido. Isto acarreta em empacotamentos densos dos átomos para a maioria das

estruturas cristalinas dos metais. Três estruturas cristalinas relativamente simples são encontradas neste grupo: cúbica de faces centradas (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC) (FUKAI, 1993).

O hidrogênio encontra-se sob diferentes formas na estrutura dos metais, entre elas: solução sólida sob a forma atômica (H^0) ou ligado a defeitos tais como as discordâncias, vazios, precipitados e partículas de segundas fases. O hidrogênio também pode se encontrar em uma cavidade (superfície livre) e/ou nas interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica (H^+), formando gás H_2 ou CH_4 ou ainda sob a forma de hidreto (HxM). Em geral, quando ocorre a formação de hidreto em metais e ligas metálicas a solubilidade do hidrogênio aumenta expressivamente (BESEMBACHER *et al.*, 1985).

Para ilustrar, algumas estruturas típicas de hidretos, sítios intersticiais em três principais estruturas cristalinas, cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC) serão mostrados na Figura 4. Assim como, os dois tipos de sítios intersticiais - sítios octaédricos (O) e sítios tetraédricos (T).

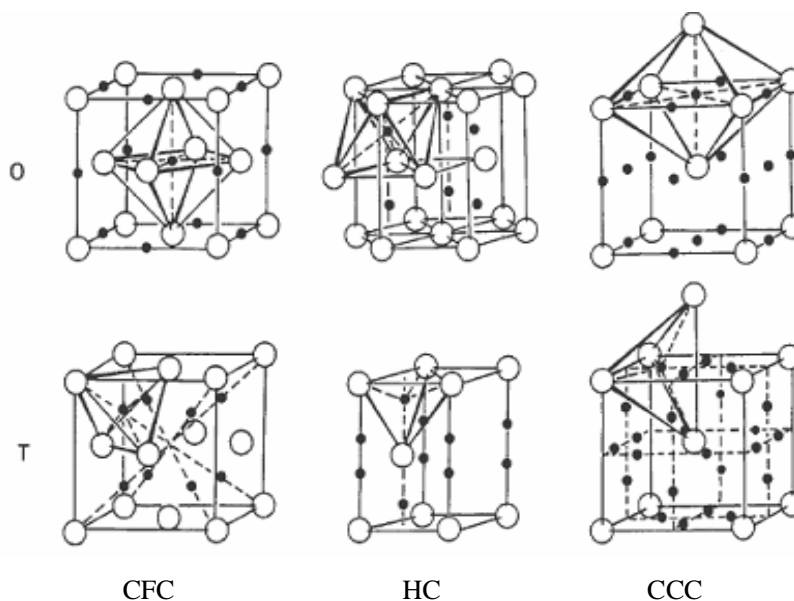


Figura 4 – Locais intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) para o hidrogênio nas estruturas cristalinas metálicas, CFC, HC e CCC (FUKAI, 1993).

Em geral o hidrogênio tem preferência pelos sítios tetraédricos para os metais cúbicos de corpo centrado (CCC) e octaédricos para os metais cúbicos de faces centradas (CFC) e também para os metais hexagonais compactos (HC). Na realidade essa preferência se deve ao tamanho do sítio, o que define a intensidade da energia requerida para se acomodar o hidrogênio nos sítios. A Tabela 3 a seguir mostra, para as redes cristalinas representadas acima, o tamanho e o número de seus sítios intersticiais.

Tabela 3 – (a) O = representa os sítios octaédricos e T = os sítios tetraédricos; (b) número de sítios intersticiais por átomo do metal e (c) esfera de raio máximo para ser acomodada no espaço intersticial formado pelos átomos esféricos do metal. Em unidades do raio do átomo do metal (FUKAI, 1993).

Estrutura	CFC e HC		CCC	
	O	T	O	T
Sítio (a)	O	T	O	T
Número (b)	1	2	3	6
Tamanho (c)	0,414	0,225	0,155	0,291

2.1.9 Interação do H com os defeitos cristalinos

Os defeitos cristalinos exercem considerável influência sobre o comportamento termodinâmico e a migração de solutos intersticiais, como o hidrogênio. Estes defeitos compreendem qualquer tipo de descontinuidade do reticulado cristalino de um metal, podendo ter características pontuais (lacunas e átomos solutos substitucionais), lineares (discordâncias), superficiais (contornos intergranulares e interfásicos) e volumétricas (trincas e bolhas) (MIRANDA e RODRIGUES, 1994). A Figura 5 a seguir ilustra como os defeitos e a microestrutura do metal influenciam na localização do hidrogênio no mesmo.

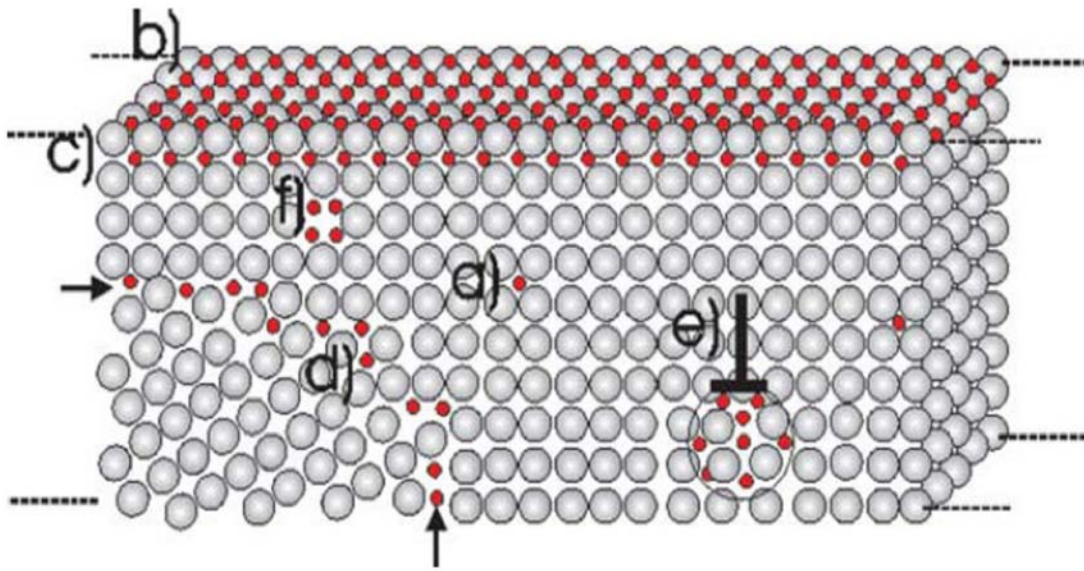


Figura 5 - Segregação do hidrogênio nos diferentes tipos de defeitos, onde as esferas cinzas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos da rede cristalina e de hidrogênio (ZUTTEL, 2007).

Em (a) é representada a ocupação dos sítios intersticiais; (b) e (c) mostram os átomos de H dissolvidos, respectivamente, em sítios superficiais e subsuperficiais; (d) representa a segregação do H nos contornos de grão; (e) ilustra a acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; finalmente, (f) mostra átomos de H aprisionados em uma lacuna (ZUTTEL, 2007).

- Interação do hidrogênio com lacunas e discordâncias;

A deformação a frio gera discordâncias e lacunas que influenciam diretamente na difusibilidade e solubilidade do H nos metais e ligas. Sendo assim, quanto maior for a deformação no metal, maior será a quantidade de discordâncias e lacunas geradas (AZAMBUJA *et al.*, 2006)

Kirchheim e Pundt (2006) realizaram medidas da difusividade do H no Pd cristalino nas condições recozido a 1673K e encruado 20%, por laminação a frio. Neste trabalho, o autor estudou a dependência da difusibilidade aparente com a concentração de hidrogênio no metal, conforme ilustra a Figura 6 a seguir.

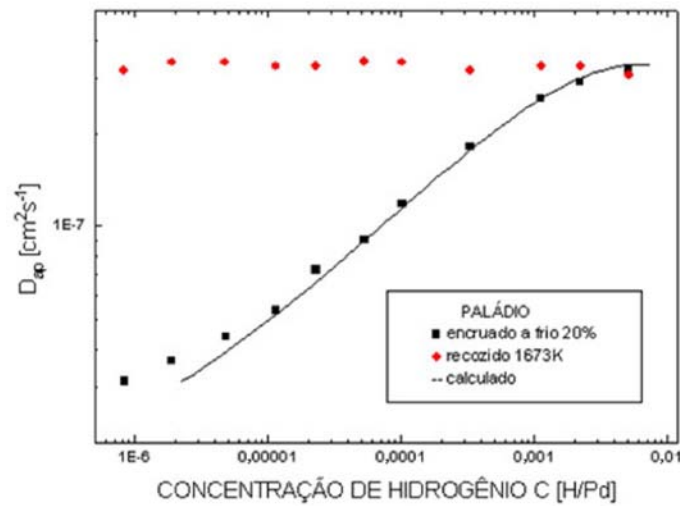


Figura 6 - Dependência da difusibilidade aparente, D_{ap} , com a concentração de hidrogênio, C_H , para o paládio recozido e encruado (KIRCHHEIM e PUNDT, 2006).

A análise desta figura mostra que a difusibilidade aparente do H no Pd recozido é independente da concentração do primeiro no metal, mantendo-se aproximadamente constante para toda a faixa de concentrações analisada. Por outro lado, no Pd encruado, a difusibilidade apresentou uma forte dependência com a concentração de H; partindo de um valor baixo para concentrações pequenas e se aproximando do valor medido no Pd recozido para concentrações maiores.

Este comportamento, observado no Pd encruado, pode ser explicado pelo fato de a laminação a frio provocar um aumento significativo nas densidades de discordâncias e lacunas. Conforme a concentração de H no metal aumenta, estes sítios aprisionadores vão sendo preenchidos, o que provoca a saturação dos mesmos e reduz a deformação local na rede. Dessa forma, um sítio saturado não poderá aprisionar átomos de hidrogênio além dos que já foram capturados, o que faz com que este tipo de sítio seja indiferente para a difusão do hidrogênio. Para concentrações pequenas de H no metal, o efeito dos sítios aprisionadores é grande, uma vez que eles ainda não estão saturados, provocando uma redução na difusibilidade do H. Já para concentrações maiores, os sítios aprisionadores vão sendo saturados, reduzindo sua influência sobre a difusão do H, o que faz com que

esta se aproxime do valor medido no Pd recozido, no qual a densidade de sítios aprisionadores, discordâncias e lacunas, é muito baixa (AZAMBUJA *et al.*, 2006).

- Interação do hidrogênio com os contornos de grão

Mütschele e Kirchheim (1987) estudaram a cinética e a solubilidade do hidrogênio em amostras de Pd nanocristalino (n-Pd), com tamanho médio de grão de 10nm. A Figura 7 a seguir mostra os resultados obtidos.

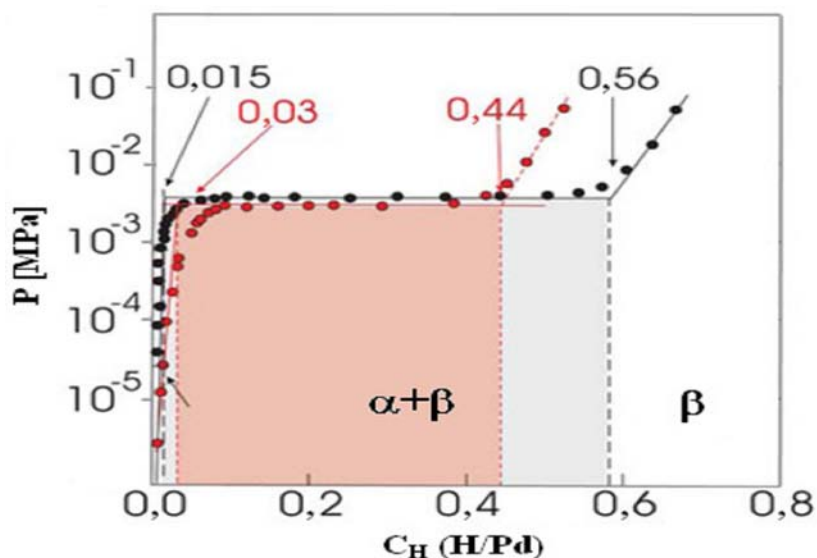


Figura 7 - Isoterma de pressão-composição, 333K, para os sistemas n-Pd-H ($d = 8-12$ nm; círculos vermelhos) e Pd policristalino-H (círculos pretos). É possível notar a redução da região de coexistência das duas fases (MÜTSCHLE E KIRCHHEIM, 1987).

Observa-se que o limite de solubilidade do H na fase α é maior no Pd nanocristalino que no policristalino, sendo igual a 0,03 H/Pd no primeiro e 0,015 H/Pd no segundo. Entretanto, na fase β (hidreto), o limite de solubilidade tem comportamento inverso, sendo igual a 0,44 H/Pd e 0,58 H/Pd para o Pd nanocristalino e policristalino, respectivamente (KIRCHHEIM e PUNDT, 2006). De acordo com o modelo de Mütschele e Kirchheim, regiões de contorno de grão não participam da formação de hidreto e, sendo assim, o estreitamento da região de coexistência entre ambas as fases pode, então, ser facilmente entendido: Para

pequenas concentrações de hidrogênio, sítios de baixa energia localizados nos contornos de grão são preenchidos pelo mesmo, aumentando sua solubilidade no Pd nanocristalino em comparação com o policristalino. Entretanto, para concentrações de hidrogênio elevadas, apenas as regiões que se comportam como as do interior do metal podem formar hidreto e, por estas regiões serem mais abundantes no Pd policristalino, a concentração da fase hidreto será maior neste que no Pd nanocristalino (KIRCHHEIM e PUNDT, 2006).

2.1.10 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno que ocorre em diversos componentes mecânicos, levando-os a falhas prematuras em atmosferas ricas neste gás. O resultado é, geralmente, uma fratura catastrófica que ocorre de maneira inesperada, às vezes, após vários anos de serviço. Quando o hidrogênio está presente em um material, este pode falhar quando submetido a níveis de tensão muito menores do que os verificados com materiais que não contêm hidrogênio em solução sólida (MIRANDA e RODRIGUES, 1994). A fragilização por hidrogênio pode restringir o uso de vários metais e ligas em ambientes aquosos e a degradação das propriedades mecânicas, como resultado do ingresso do hidrogênio no material, é de preocupação particular em ligas de alta resistência, visto que, em geral, quanto mais alta resistência mecânica maior a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

Existem duas modalidades pelas quais o hidrogênio atômico pode causar fragilização nos metais: a fragilização irreversível e a fragilização reversível. A fragilização irreversível conduz ao dano da estrutura do metal, comprometendo sua resistência mecânica de modo definitivo, mesmo que todo o hidrogênio seja removido posteriormente. Neste tipo de fragilização, o hidrogênio reage com ele mesmo, com a matriz ou com elementos não metálicos dispersos na matriz, gerando produtos gasosos estáveis capazes de dilatar inclusões, formando vazios internos de dimensões expressivas, ou que migram e se concentram em regiões de heterogeneidades na rede. Dentro dessa categoria, estão o cobre contendo inclusões de óxidos, em que a reação leva a formação de vapor d'água, e os aços contendo carbonetos, em que ocorre a formação de metano.

A fragilização reversível caracteriza-se pela presença de hidrogênio durante o carregamento, sendo que a eliminação do hidrogênio antes da aplicação da tensão restaura a capacidade de deformação do metal. Para que a fratura ocorra, é necessária a ação conjunta da tensão e do hidrogênio durante um intervalo de tempo relativamente longo. A ruptura do metal pode ocorrer em serviço sob cargas estáticas relativamente baixas durante muito tempo, sem dano aparente até o momento da fratura.

Os mecanismos físicos que controlam os processos de difusão e fragilização na rede cristalina demandam do conceito dos processos de aprisionamento em locais específicos da rede, denominados de aprisionadores de hidrogênio. Isso está inteiramente relacionado à maior ou menor possibilidade do hidrogênio se mover dentro do metal, como também acumulação em locais de iniciação ou propagação de trincas.

A interação dos sítios aprisionadores com o hidrogênio pode ocorrer de diversas maneiras sempre relacionadas com a força atrativa que age sobre o elemento, podendo ser de origem eletroquímica, de tensionamento local, relacionados à temperatura ou termodinâmica. A força de origem eletroquímica ocorre devido à atração de elementos químicos em solução sólida na rede atingindo o equilíbrio de cargas eletrônicas: o tensionamento local é responsável pelo posicionamento no campo de tração de uma discordância: o gradiente gerado pela temperatura favorece a localização do hidrogênio de maior temperatura, onde a solubilidade é aumentada; a termodinâmica é oriunda das diferenças de potencial químico, o que depende do coeficiente de atividade, concentração de hidrogênio e coeficiente de interação com outro elemento químico (MCMAHON, 2001). Descontinuidades físicas da rede cristalina também contribuem energeticamente ao longo de uma interface tais como: contorno de grão, Maclas, interfaces entre partículas de segunda fase e a matriz favorecendo acúmulo do hidrogênio nessas regiões.

Os aprisionadores com alta energia de ligação e alta saturabilidade específica (máximo número de átomos de hidrogênio que podem ser aprisionados por defeito) são aqueles que têm a maior ocupação, em razão da alta taxa de captura e baixa taxa de liberação de átomos de hidrogênio, e são tidos como os que devem mais contribuir para a fragilização por hidrogênio. Em contraste, metais

contendo uma alta densidade de aprisionadores bem distribuídos (alta energia de ligação) e que têm uma baixa saturabilidade específica devem exibir pequena susceptibilidade à fratura (DAYAL e PARVATHAVARTHINI, 2003).

Assim, a identificação dos tipos dominantes de aprisionadores é crucial para a determinação da fragilização que poderá ocorrer em um determinado metal. Um aprisionador de hidrogênio será bem caracterizado se forem conhecidos: a energia de ativação para a retirada do hidrogênio, a energia de ligação do hidrogênio, os fatores que determinam a solubilidade e as propriedades de difusão do hidrogênio.

A energia de ligação dos aprisionadores de hidrogênio, a uma dada temperatura, determina as suas características de reversibilidade. Reversível quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando a átomo de hidrogênio para difundir-se, ou irreversível quando a temperatura é insuficiente e os átomos de hidrogênio permanecem aprisionados, deixando de contribuir no processo difusivo (ROBERTSON, 2001). Desta forma, os sítios aprisionadores distinguem-se de três formas diferentes:

- Fracos: representados pelas discordâncias e precipitados finos na matriz com energia de ligação próxima a 20 kJ.mol^{-1} ;
- Intermediários: representados pelos contornos de grão com energia de ligação próxima a 50 kJ.mol^{-1} ;
- Fortes: estes surgem somente a elevadas temperaturas. Alguns tipos de aprisionadores que apresentam esse tipo de ligação são inclusões não metálicas, precipitados esféricos e impurezas segregadas, com energia de ligação próxima a 100 ou 120 kJ.mol^{-1} .

Existe um valor crítico para o acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma trinca. A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição do material a atmosferas ricas neste gás (KLUTHE *et al.*, 2004). A Figura 8 mostra um exemplo de transporte de hidrogênio, através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume.

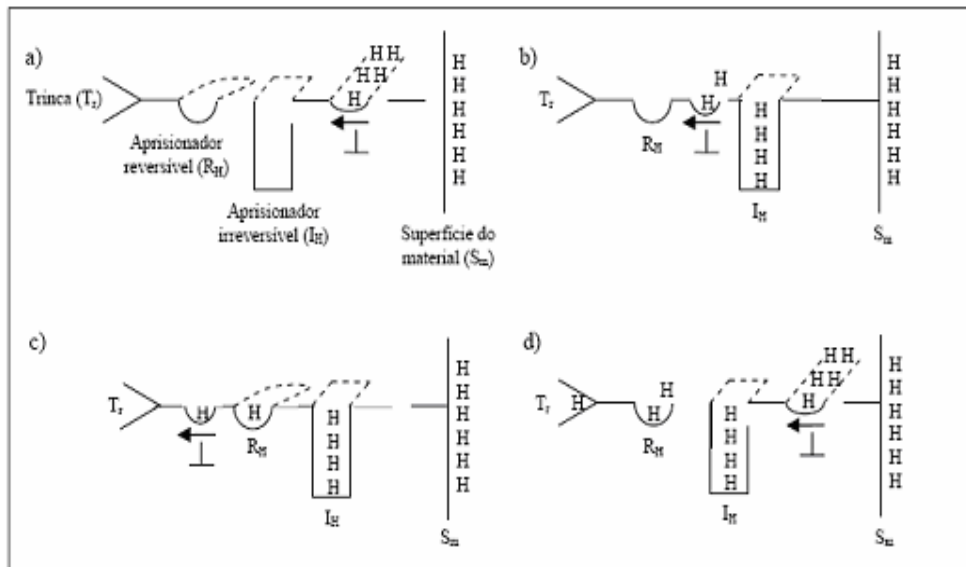


Figura 8 – (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, I_H, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, R_H. (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado (KLUTHE *et al.*, 2004).

2.1.11 Danos provocados pelo hidrogênio

Uma vez tendo penetrado no metal, o hidrogênio poderá causar basicamente quatro processos de deterioração: fissuração induzida pelo hidrogênio; empolamento por hidrogênio; trincamento sob tensão em presença de sulfeto e; trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão. As características básicas de cada processo são apresentadas a seguir:

- Empolamento (Hydrogen blistering – HB): Neste tipo de dano por hidrogênio, devido ao seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico (H⁰) se difunde através do metal, até o mesmo encontrar um vazio, ou uma descontinuidade, onde o mesmo pode se combinar com outro H⁰ formando o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio (H₂), o qual devido ao seu tamanho, não consegue se difundir em alguns metais aumentando a sua concentração neste

local, o que vai aumentar a pressão causando tensões que levam a formação de bolhas até chegar a geração de trincas (ZIELINSKI, 2001).

- Trincas induzidas por hidrogênio (hydrogen induced cracking - HIC): Constituem as mais prováveis conseqüências de aprisionamento de hidrogênio. Este dano resulta na deterioração local causada pelo carregamento catódico, sobre severas condições e sem aplicação de tensões externas. O trincamento ocorre paralelamente à superfície da chapa metálica devido ao acúmulo de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do metal. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue atravessar o material, e à medida que a concentração de hidrogênio aumenta a pressão no interior das descontinuidades também cresce (TIWARI *et. al.*, 2000).

- Trinca induzida por hidrogênio orientado por tensão (stress oriented hydrogen induced cracking – SOHIC): É caracterizada pela formação de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão aplicada. Essas fissuras podem ligar-se, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede (STRONG *et al.*, 1991). Esse tipo de trincamento pode ocorrer se o metal estiver submetido a uma tensão maior que 30% do seu módulo de resistência. É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca HIC maior.

- Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide stress cracking – SSC): As trincas induzidas por sulfeto em aços são muito comuns em indústrias de gás e petróleo, devido à presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que podem causar falhas nas tubulações de aço. O hidrogênio atômico (H^0) concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura. Estas trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície, sendo que em aços de baixa resistência as trincas são transgranulares e em aços de alta resistência ocorrem trincas intergranulares (CARTER e CORNISH, 2001).

2.1.12 Sensores de Hidrogênio

Sensores são dispositivos sensíveis a variações associadas a fenômenos físicos ou químicos de reconhecimento. São formados por três partes: a fase sensora propriamente dita (reconhecadora), capaz de sentir alterações relacionadas a fenômenos físicos ou químicos, a fase transdutora ou amplificadora, a qual torna o sinal do reconhecimento em algo mensurável e a fase condutora que transporta o sinal para o instrumento de medida. Deste modo, os sensores podem ser reunidos em dois grupos principais, os físicos e os químicos (HARSÁNYI, 2000).

Os sensores físicos respondem a fenômenos como variações de temperatura, pressão, campo magnético e força. Já os sensores químicos apresentam uma interface (reconhecadora) onde ocorrem fenômenos químicos. Esta interface está ligada ao transdutor que transforma uma informação química, oriunda de um sistema (analito), em um sinal analítico útil. A informação obtida no instrumento de medida pode estar relacionada a uma reação química ou mesmo a propriedades químicas do analito (ADHIKARI e MAJUMDAR, 2004).

Inúmeros instrumentos comerciais estão sendo desenvolvidos para determinar quantitativamente a concentração de hidrogênio em suas diferentes formas e em muitos ambientes (CHENG e DU, 1993).

No caso do hidrogênio em seu estado gasoso, sensores seletivos a H_2 e inertes para CO, CH_4 , propano e álcool, que utilizam filmes de carbono preparados por técnica de esfoliação vêm sendo estudados por Mirenadi *et al.* Estes sensores apresentam um tempo de resposta de aproximadamente 40s para concentrações de hidrogênio entre 3 e 300 ppm a 110 C. Tabib-Azar *et al.* estudaram a aplicação de fibras ópticas no sentido de desenvolver um sensor de hidrogênio empregando-se um revestimento de paládio no centro da fibra óptica. Quando o H_2 é adsorvido em paládio, as componentes real e imaginária do índice de refração mudam afetando a propriedade elasto-óptica da fibra. Este sistema chega a detectar concentrações entre 0,06 e 2% no ambiente com um tempo de resposta de aproximadamente 20 e 30s. Chaudhary *et al.* descrevem um sensor que utiliza PdO com RuO_2 em SnO_2 , no qual a distribuição de Ru e Pd favorecem a formação de defeitos na superfície e isto contribui para a melhor seletividade e sensibilidade

do sistema. Os resultados mostram um sistema com resposta linear numa faixa de concentração entre 0 e 1000 ppm. Bera *et al.* sintetizaram variedades de nanopartículas de Pd usando moldes (embasados num filme de Al em um substrato de polycarbonato) pela eletrodeposição assistida e propôs estes materiais para um sistema detector de hidrogênio de alta sensibilidade à temperatura ambiente (LIZCANO-VALBUENA *et al.*, 2005).

Já para sensores de hidrogênio permeado em estruturas metálicas, alguns modelos já desenvolvidos como sensores eletroquímicos, de pressão, a vácuo e de células combustível entre outros serão descritos a seguir. Cabe salientar que todos estes sensores possuem limitações que tornam seu emprego muitas vezes inviabilizado, ou por questões de custo ou por apresentarem baixa eficiência.

- Sensores eletroquímicos

Dois tipos principais de sensores eletroquímicos estão disponíveis, os sensores amperométricos e os sensores potenciométricos. Os sensores são acoplados na superfície externa da tubulação para monitorar o hidrogênio no metal. O sensor amperométrico mede o fluxo equivalente de hidrogênio através do aço, no qual a concentração na superfície de entrada pode ser estimada. O sensor potenciométrico mede a pressão equivalente do hidrogênio no aço (DEVANATHAN e SAHURSKI, 1963). O sensor amperométrico foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski, no qual uma membrana metálica é carregada com hidrogênio em uma de suas superfícies em concentração constante. As condições da célula são impostas de forma que a concentração de hidrogênio no outro lado da membrana metálica seja igual a zero. O fluxo de hidrogênio atômico através da membrana metálica é imediatamente oxidado em hidrogênio iônico, e a densidade de corrente equivalente ao fluxo de hidrogênio atômico é medida (CORREA, 1999).

Outro dispositivo proposto por Corrêa foi desenvolvido utilizando alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico (H^0) através desta junção. A montagem foi feita de tal forma que o par sensor estivesse

sujeito à permeação de hidrogênio e o de referência, não. A passagem de hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares sensor e de referência, foram ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado (CORREA, 1999).

Ke *et al* propôs um sensor eletroquímico para monitorar o fluxo de hidrogênio em metais, para uso em temperaturas ambientes. Neste sensor, um eletrodo poroso foi utilizado como eletrodo auxiliar, e uma camada de níquel eletrodepositada sobre o metal a ser monitorado como o eletrodo de trabalho para a oxidação do hidrogênio atômico a ser permeado no metal. Ele utilizou-se da técnica de saltos de densidades de corrente para observar a variação da resposta do sensor. Com isso pode observar que o aumento da densidade de corrente ocorria um aumento na magnitude do sinal do sensor, que seria um indício da variação concentração de hidrogênio (KE *et al.*, 2001).

- Sensores de pressão

Sensores por inserção e sensores externos foram desenvolvidos. O sensor por inserção é feito de um tubo de aço-carbono (tubo reacional) de paredes finas que tem uma de suas extremidades fechada, enquanto a outra extremidade está conectada a um medidor de pressão, sendo este sensor inserido no meio gerador de hidrogênio. Hidrogênio atômico (H^0) é formado por reações de corrosão na parede externa do tubo reacional, atravessam esta parede e então se transformam em hidrogênio molecular gasoso (H_2). O hidrogênio gasoso possui um volume molecular maior que H^0 , de modo que não podem retornar ao meio gerador de hidrogênio, acumulando-se dentro do tubo e elevando a pressão interna, a qual é medida pelo medidor de pressão. Este tipo de sensor permite checar a eficiência de inibidores de corrosão baseado na supressão da formação de hidrogênio no meio, ocorrendo a estabilização da pressão quando um inibidor está atuando. Estes sensores não possuem um tempo de resposta rápido (podendo levar até mesmo um mês para atingir níveis de pressão mensuráveis), nem grande sensibilidade, e podem, devido a estas limitações, indicar a presença de um

processo corrosivo quando o mesmo já está irreparavelmente avançado (THOMASON, 1984).

O sensor de pressão externo trabalha de forma semelhante ao descrito anteriormente, mas o sensor é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa da superfície sujeita à corrosão e o sensor, onde o hidrogênio molecular (H_2) se acumula, gerando um aumento da pressão, da mesma forma que acontece em sensores de pressão por inserção. Este sensor tem a vantagem, sobre o do tipo por inserção, que o mesmo pode ser montado externamente à superfície sujeita à corrosão, sem interferência no processo industrial, mas ele ainda apresenta todas as outras desvantagens (CORREA, 1999). Seu tempo de resposta é ainda menor, devido à maior espessura das paredes sujeitas à corrosão, quando comparadas com as espessuras da parede do tubo reacional dos sensores do tipo por inserção.

- Sensores de vácuo

Estes sensores são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio, sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo. Sensores de vácuo modernos trabalham com a cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Pa, de modo que eles podem medir quantidades de hidrogênio menores que 10^{-9} g. Apesar de sua grande sensibilidade, os sensores de vácuo são indicados somente para trabalhos de laboratório ou em unidades industriais com um ambiente muito controlado, como, por exemplo, em plantas nucleares. As limitações deste tipo de sensores são o custo elevado dos equipamentos periféricos, eletrônicos e instrumentação necessária à sua construção, assim como, a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo (CORRTEC, 1991).

- Sensores de células combustíveis

Este tipo de sensor faz uso do princípio de uma célula combustível onde existe geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado pelo meio corrosivo

reage com ar formando água. O hidrogênio atravessa a superfície sob corrosão (ânodo) na forma sua atômica (H^0), é transformado em hidrogênio iônico (H^+) quando entra em contato com um eletrólito. O eletrólito utilizado pode ser de diversos tipos, de acordo com a temperatura de operação, como por exemplo: polímeros condutores sólidos, géis, bicarbonato de sódio ou cerâmicas condutoras de prótons (YÉPEZ *et. al.*, 1999).

O hidrogênio presente no eletrólito reage posteriormente com oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície. Sua construção mecânica é relativamente complexa, aumentando os custos de produção em série deste modelo. Este tipo de sensor não elimina as desvantagens dos sensores eletroquímicos, ainda necessitando de um conjunto eletrônico externo, com um aumento do tempo de resposta e instrumentos de medida complexos e caros (NISHIMURA *et. al.*, 1996).

2.1.13 Interação Hidrogênio – Paládio

Descoberto em 1803 o paládio possui densidade de $12,023 \text{ g/cm}^3$ e aparência semelhante ao aço, forma cristais com geometria cúbica de face centrada (CFC) e forma hidreto PdH_2 . Pode existir em três estados de oxidação: Pd^0 (metálico), Pd^{2+} e Pd^{3+} . É um metal dúctil com algumas propriedades semelhantes ao níquel, ocorre em baixos teores na natureza como os outros elementos do grupo da platina, do qual fazem parte a Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os e Au. O paládio é um metal nobre que possui características especiais com respeito ao hidrogênio, como excelente cinética de adsorção e absorção do hidrogênio, durabilidade e eficiência em função de carregamento e descarregamento de hidrogênio, além de boa resistência mecânica quando há formação de fase hidreto (DOS SANTOS *et al.*, 2003).

A interação de átomos de hidrogênio com metais de transição do grupo VIII, particularmente níquel, platina e paládio, é de fundamental importância para o entendimento do processo de quimissorção dissociativa de hidrogênio, da atividade catalítica de pequenas partículas e *clusters* e da solubilidade do hidrogênio atômico

que ocorrem na superfície destes metais. O paládio apresenta características de interação com espécies atômicas, moleculares e iônicas, o que tem atraído grande interesse de pesquisadores tanto experimentais quanto teóricos. Estas interações compreendem desde as do tipo Van der Waals até quimissorção e a absorção (AZAMUJA *et al.*, 2006).

Uma das propriedades mais intensivamente estudadas do paládio é sua capacidade de absorção de hidrogênio em grandes quantidades. Isso ocorre em duas possíveis fases dependendo do potencial: α PdH (0,02 átomos de H por átomo de Pd) e pela fase β (acima de 0,6 átomos de H por átomo de Pd). O paládio faz um papel de esponja para o hidrogênio, isto é, acomoda grande quantidade de hidrogênio na sua rede cristalina, podendo armazenar hidrogênio até 900 vezes o seu volume. Desta forma, o efeito de fragilização pelo hidrogênio, não ocorre de forma pronunciada no paládio puro ou em ligas ricas em paládio com adição de Rh, Ni, Pt, entre outros, como é fortemente evidenciado no aço. Apesar da grande quantidade de estudos, a interação do hidrogênio com paládio ainda não está convenientemente esclarecida (FLANAGAN *et al.*, 2001).

O paládio apresenta duas características distintas relativas à absorção de hidrogênio (de forma semelhante em relação ao próton e ao deutério) quando comparado com todos os outros metais nobres:

a) É capaz de absorver uma quantidade elevada de hidrogênio, ou seja, existe a proporção de 0,69 átomo de hidrogênio para cada átomo de paládio quando uma amostra deste metal está em equilíbrio com pressão atmosférica de hidrogênio.

b) A taxa de absorção de hidrogênio em paládio cresce muito mais rapidamente quando o metal é combinado com outros metais nobres, exceto se este outro metal for ouro.

Pelos motivos expostos acima, entre outros, o paládio tem sido investigado como um modelo, do ponto de vista da cinética e da termodinâmica, para outros sistemas metal-hidrogênio (DUNCAN e LASIA, 2007).

- Eletroquímica do paládio

O voltamograma cíclico obtido para o paládio policristalino, em um intervalo de potenciais que compreende desde a reação de desprendimento de hidrogênio até a reação de desprendimento de oxigênio, encontra-se ilustrado na Figura 9.

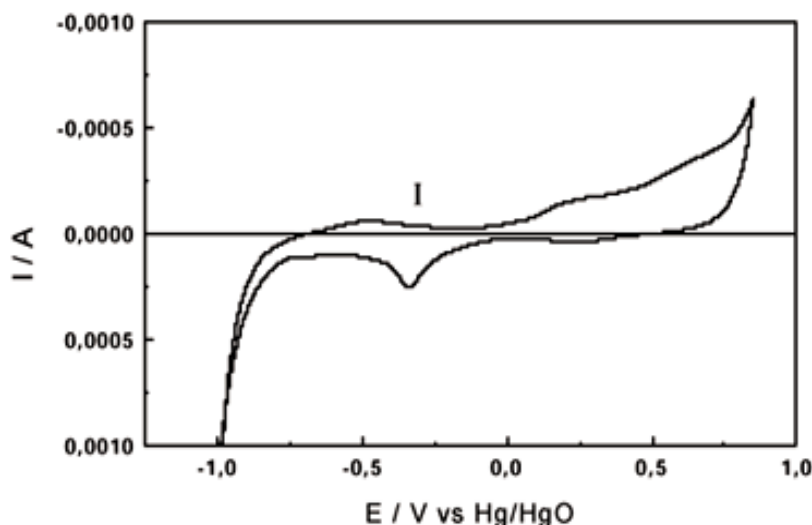
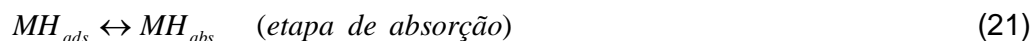
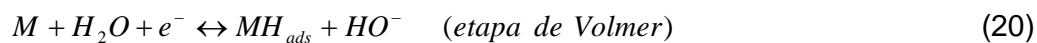


Figura 9 – Voltamograma cíclico para o paládio policristalino, em solução de NaOH 1M a 22 °C (ÂNGELO *et al*, 2001).

Neste voltamograma é importante salientar o pico (I), referente à oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície do paládio policristalino. Outro fator a ser observado refere-se a ausência de impurezas comprovada pela inexistência de processos faradáicos anômalos, que podem representar a presença de substâncias eletroativas; e o não deslocamento do voltamograma em relação a corrente zero caracterizando a ausência de substâncias adsorvidas na superfície eletrodica (ÂNGELO *et al*, 2001).

Em tempos crescentes de polarização catódica ocorre um aumento na corrente anódica, ao mesmo tempo em que se verifica um deslocamento do potencial de pico para a direção anódica. Com a polarização catódica a 1,0 V, as seguintes reações ocorrem:



onde M representa um sítio superficial de adsorção no paládio; MH_{ads} representa o hidrogênio adsorvido sobre a superfície e MH_{abs} representa a difusão do hidrogênio adsorvido para dentro da estrutura cristalina do paládio (processo de absorção – formação de hidreto). Assim, com um crescente tempo de polarização catódica favorece-se a ocorrência da etapa de Volmer e, conseqüentemente, da etapa de absorção. Com a varredura anódica, o hidrogênio será oxidado e se encontrará adsorvido na superfície eletródica, desta forma, é necessário que o hidrogênio absorvido se difunda do interior do eletrodo até a superfície eletródica e, posteriormente, sofra a transferência eletrônica, correspondente ao inverso do mecanismo descrito. Dentro desta perspectiva, o aumento da corrente de pico é resultante do aumento do número de espécies a serem oxidadas e o deslocamento de pico para valores anódicos corresponde ao incremento energético necessário para que ocorra a difusão do hidrogênio, cada vez mais profundamente absorvido, até a superfície eletródica (ÂNGELO *et al.*, 2001).

2.1.14 Interação hidrogênio – platina

Para se ter uma visão das propriedades da platina como superfície eletródica, observa-se o voltamograma cíclico de um eletrodo policristalino de platina em solução eletrolítica de ácido sulfúrico na ausência de qualquer outra espécie eletroativa apresentado na Figura 10 (DOS SANTOS e TREMILIOSI F., 2001).

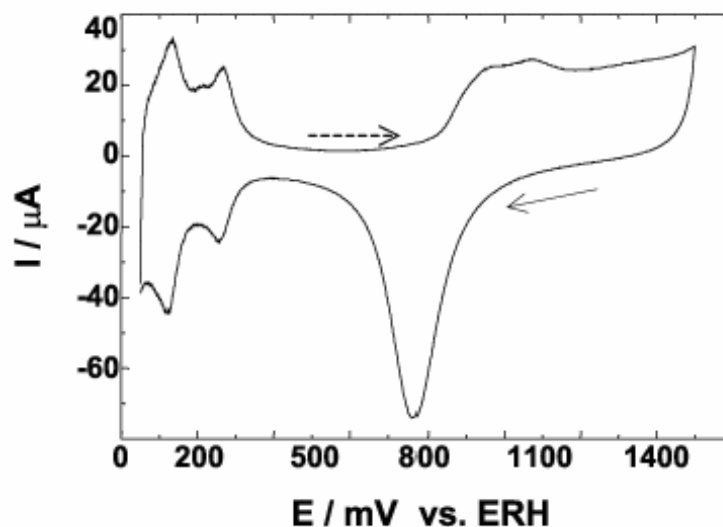
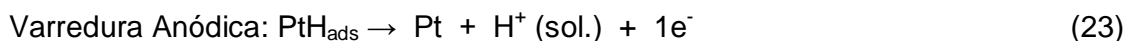
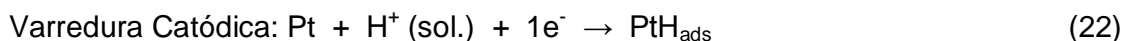


Figura 10 – Voltamograma cíclico da platina policristalina em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ entre 50 e 1500 mV vs. ERH a 100 mV.s^{-1} . (- - -) varredura anódica. (→) varredura catódica (DOS SANTOS e TREMILIOSI F., 2001).

Na região do voltamograma entre os potenciais de 50 e 400mV ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica).



Este processo é reversível, uma vez de as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura. Nesta região de potenciais o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio.

Os picos reversíveis nesta região entre 50 e 400 mV correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorre em proporção atômica 1:1 (um átomo de hidrogênio adsorvido para cada átomo de platina), logo, a área ativa do eletrodo pode ser estimada a partir das cargas destes picos.

Na região entre 400 e 800 mV (varredura anódica), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial (DOS SANTOS e TREMILIOSI F., 2001).

Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre os potenciais de 800 e 1450 mV, correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de 800 mV corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH. Os outros picos que ocorrem nesta região entre 800 e 1450 mV correspondem à formação da espécie $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})$ na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina.

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

2.2.1 Considerações gerais

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica, uma consequência básica das ligações covalentes saturadas ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas, foi observado que compostos poliméricos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica, quando submetidos a processos de dopagem química ou eletroquímica, ou seja, dependendo do grau de dopagem, estes polímeros podem apresentar valores de condutividade elétrica tão dispares

que vão desde isolantes até condutores. Esta classe de materiais poliméricos foi denominada de polímeros condutores. Alguns destes polímeros podem conduzir corrente elétrica através do fluxo de partículas carregadas (íons) em seu interior ou ao longo da cadeia, são os chamadas de polímeros condutores iônicos (CHIANG *et al.*, 1977). Outros materiais poliméricos, conhecidos como condutores eletrônicos, podem permitir a passagem de corrente elétrica através da movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas (polarons e bipolarons) ao longo da cadeia dos polímeros (OKABAYASHI *et al.*, 1987)

Historicamente, o interesse pelo desenvolvimento dos polímeros condutores passou por três fases: (1) um interesse inicial motivado pelas propriedades sem igual desses materiais e possibilidades práticas. (2) um declínio no interesse devido às dificuldades de processamento e propriedades mecânicas pobres. (3) renovado interesse como a descoberta da solubilidade e fácil processabilidade da polianilina (PAni) nos anos 90 (PUD *et al.*, 2003).

Recentemente observou-se um estado de otimismo sobre os polímeros condutores pelos avanços notáveis, conseguidos nas diferentes áreas da química e física desses materiais. Isto veio a apoiar o desenvolvimento de suas aplicações, fato testemunhado pelo Prêmio Nobel de Química de 2000 outorgado pela Academia Real de Ciências da Suécia para os cientistas, Alan G. MacDiarmid do Departamento de Química da UPENN dos EUA, Hideki Shirakawa do Instituto de Ciência de Materiais da Universidade de Tsukuba, do Japão e Alan J. Heeger do Departamento de Física da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara nos EUA, pela descoberta e desenvolvimento desses materiais (HEEGER, 2002). Essa tendência também tem sido reconhecida por fabricantes que estão investindo ativamente em pesquisa e desenvolvimento desses materiais. Por exemplo, algumas companhias discutiram estratégias e avanços em aplicações de polímeros condutores em dois eventos europeus: 'Commercializing Conductive Polymers' em fevereiro de 2002 e 2003 em Bruxelas e Barcelona (BRESLIN *et al.*, 2005).

Apesar de o poliacetileno ter sido eleito como protótipo de material de condução eletrônica unidimensional dos polímeros condutores e ser o mais profundamente estudado, possuindo a mais alta condutividade entre qualquer outro polímero, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensamente investigados com o intuito de superar estas

limitações. Hoje, cerca de uma dezena desses materiais poliméricos compõe essa família de semicondutores orgânicos, como a polianilina, poli(fenileno vinileno), politiofenos, polipirróis, entre outros (TALLMAN *et al.*, 2002). Em termos tecnológicos, esses polímeros tornam realidade várias aplicações que seriam impossíveis com outros tipos de materiais, ou proporcionam a redução de custos de produtos já existentes.

Ainda que apresentem algumas semelhanças estruturais, as propriedades dos polímeros podem ser muito diferentes entre si. Sua sensibilidade ao calor e ao ar, sua solubilidade e facilidade com que se pode moldar, assim como sua condutividade, variam bastante segundo o tipo de polímero e o método utilizado para sua síntese. As propriedades dos materiais poliméricos são extremamente dependentes de suas estruturas química e morfológica. Um controle da nucleação de uma solução ou de uma fase sólida é um dos fatores chave na definição da estrutura final desses materiais, assim como o controle sistemático do processo de crescimento durante o período de formação. Nos polímeros condutores, a condutividade é similarmente dependente da estrutura química e da morfologia. Dependendo de certas condições de síntese, a estrutura da polianilina, por exemplo, pode perder sua regularidade através de acoplamentos nas posições *orto* e *meta* do anel benzênico, acoplamentos cabeça-cabeça e cauda-cauda, além de ligações cruzadas entre cadeias (SANTOS JR. *et al.*, 1995).

Um dos caminhos tomados para controlar as propriedades macromoleculares e/ou morfológicas dos polímeros condutores é o controle de alguns parâmetros da síntese como temperatura, concentrações do ácido e monômero, tipo de ácido, além da técnica e controle de potencial ou corrente quando a síntese é feita eletroquimicamente (RIUL *et al.*, 2003).

Com modificações químicas apropriadas, os polímeros condutores podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre. A maioria dos polímeros e materiais isolantes têm condutividade inferior a 10^{-13} S.cm⁻¹, os semicondutores inorgânicos entre 1 e 10^{-6} e os metais acima de 10^2 S.cm⁻¹ (AKCELRUD, 2003). Comparativamente, a Figura 11 apresenta as faixas de condutividade para diversos polímeros condutores, mostrando que um mesmo polímero pode atuar desde a região de condutividade dos materiais isolantes até a dos materiais condutores, e

que a condutividade destes, geralmente, está centrada na região dos materiais semicondutores.

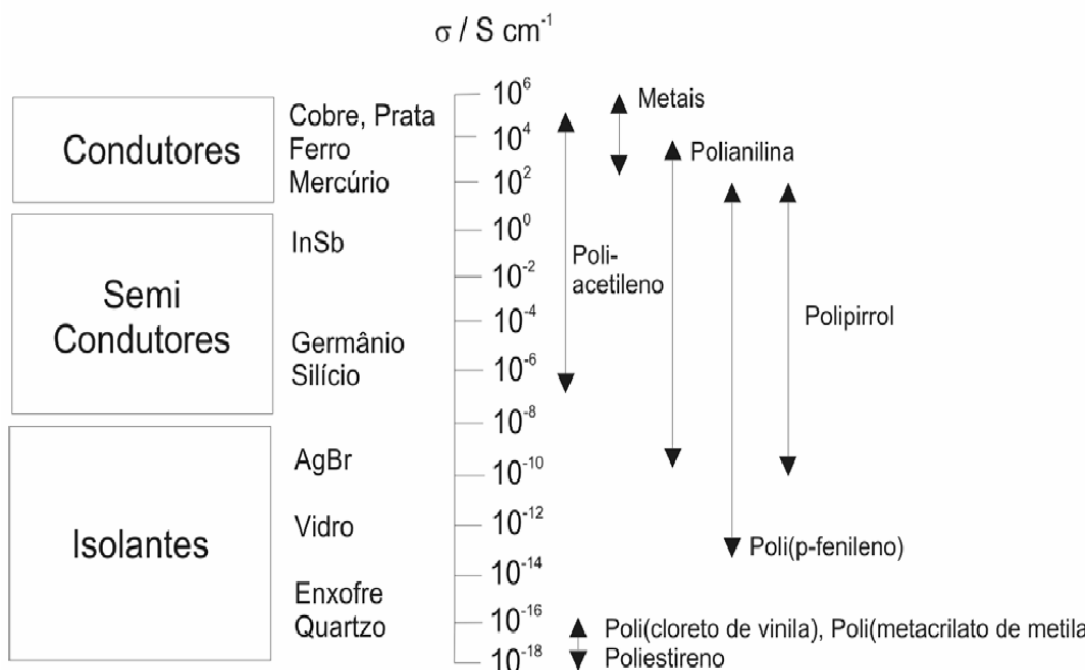


Figura 11 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores (CHIACHIO, 2004).

A condução de eletricidade nos polímeros condutores é possível graças a sua estrutura que, via de regra, apresenta anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações (C = C) conjugadas. Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação e redução do sistema π conjugado com a respectiva formação de cargas positivas e negativas deslocalizadas na cadeia polimérica, processo que recebe o nome de dopagem. Este conjunto de reações redox é responsável pela condutividade elétrica e pelas propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores (PRON e RANNOU, 2002). Assim, um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π

podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores (MELO, 1987).

Uma especial atenção tem sido dada nos últimos anos a polímeros que combinem suas propriedades intrínsecas com as propriedades eletrônicas de metais e semicondutores, devido ao interesse em potenciais aplicações baseadas em suas características óticas (luminescência, fluorescência, cromismo) e elétricas (condutividade), possibilitando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas, como diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga elétrica, blindagem eletromagnética, janelas inteligentes, narizes eletrônicos, baterias, músculos artificiais, sensores, entre outros (HARSÁNYI, 2000).

2.2.2 Polianilina

A Polianilina (PAni) é um polímero condutor que tem recebido grande atenção, destacando-se devido às suas propriedades, como estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, bom nível de condutividade elétrica, processabilidade, baixo custo do monômero e facilidade de polimerização e dopagem (CONROY e BRESLIN, 2003).

A polianilina e seus derivados formam uma nova classe de polímeros condutores, que apresentam um processo de dopagem único, onde não há variação do número de elétrons na cadeia polimérica (oxidação ou redução). O processo de dopagem ocorre por protonação dos nitrogênios, sendo preferencial nas unidades imínicas. As unidades imínicas ou estruturas quinônicas possuem maior afinidade eletrônica e menor energia de ionização que as estruturas benzênicas, e quando protonadas dão origem a uma estrutura chamada radical polisemiquinônico, consistindo de pólarons. Os pólarons são cargas localizadas na cadeia, acomodadas mediante fortes distorções do retículo, e geralmente estabilizadas pela inserção de íons na cadeia polimérica, como em complexos de transferência de carga (PUD *et al.*, 2003).

A fórmula geral da PAni na sua forma de base não dopada está representada na Figura 12, sendo que y corresponde a fração de unidades

repetidas reduzidas e $1-y$ a fração de unidades repetidas oxidadas (MATTOSO, 1996).

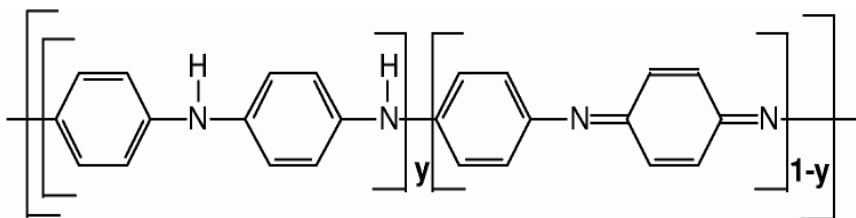


Figura 12 - Fórmula geral da PAni (MATTOSO, 1996).

O valor y pode variar continuamente entre 0 e 1. Quando y assume o valor 1, tem-se o polímero completamente reduzido apresentando apenas nitrogênio amina, conhecido como leucoesmeraldina. Quando $y = 0$, o polímero estará completamente oxidado contendo apenas nitrogênio imina, conhecido como pernigranilina. O estado mais estável e condutor é conhecido como esmeraldina (50% oxidado). Os termos que indicam os diferentes graus de oxidação da PAni encontram-se na Figura 13.

Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora), através de dopagem da base com um ácido de Bronsted. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, alcança-se os maiores valores de condutividade e, portanto, a síntese mais empregada é aquela que a produz nesse estado (DALMOLIN *et al.*, 2004). A Tabela 4 apresenta os valores aproximados de condutividade para cada estado de oxidação da polianilina.

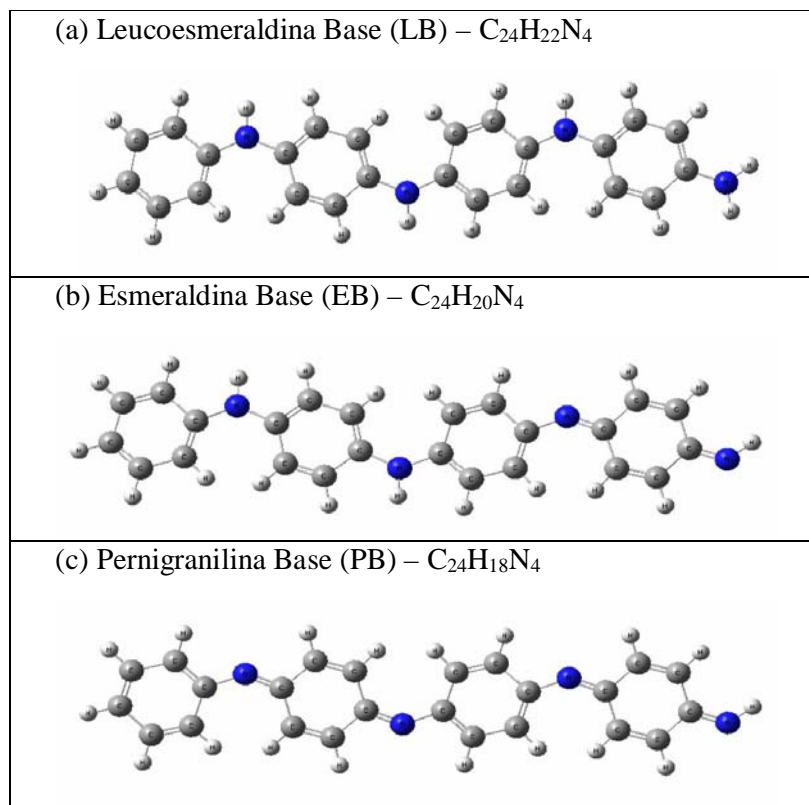


Figura 13 – Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina.

Tabela 4 – Condutividade nos diferentes estados de oxidação da Polianilina (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).

(y)	Estados de oxidação	Condutividade ($S.cm^{-1}$)
1 (forma reduzida)	Base leucoesmeraldina	$< 10^{-5}$
0,5	Base esmeraldina	$< 10^{-5}$
0 (forma oxidada)	Base pernigranilina	$< 10^{-5}$
0,5	Sal esmeraldina	~ 15

A síntese eletroquímica da PANi ocorre pela oxidação da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou carbono vítreo. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. A qualidade dos filmes de PANi formados é fortemente influenciada pela remoção de espécies oxidadas não reagidas. Estas espécies podem reagir com água, levando à degradação do polímero (hidrólise). A deposição de PANi por

voltametria cíclica tem a vantagem de ocorrer em um curto espaço de tempo no potencial anódico e de levar à redução das espécies não reagidas durante a varredura catódica. Como resultado, a incorporação de produtos de hidrólise na PANi depositada diminui e filmes mais finos e mais condutivos podem ser produzidos (CAN *et al.*, 2003).

Muitos estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico da polianilina e seus derivados em função dos seus estados de oxidação e de sua protonação. Este tipo de estudo se faz, em geral, pela técnica de voltametria cíclica de onde é possível obter as características do filme depositado sobre o eletrodo (FUNGARO, 2004). A partir da Figura 14 é possível observar os pares de picos redox característicos do voltamograma de crescimento eletroquímico da polianilina.

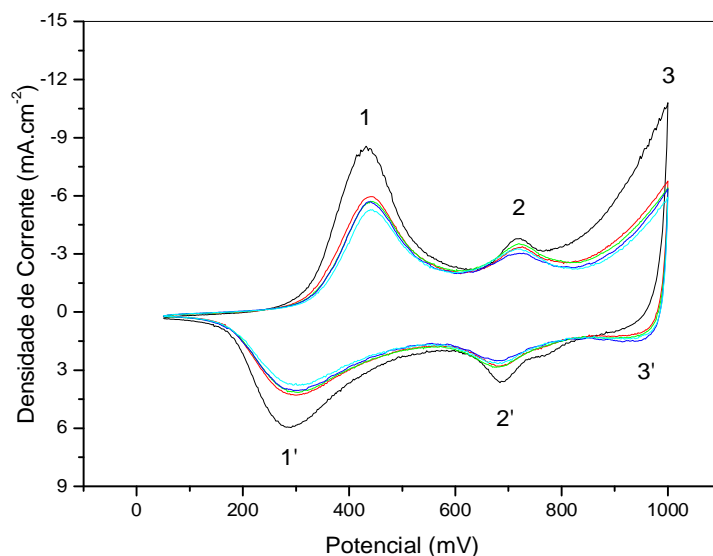


Figura 14 – Voltamograma cíclico de crescimento eletroquímico da polianilina em solução contendo ácido sulfúrico (MOYA, 2006).

Os picos identificados pelos números 1 e 1' correspondem a primeira oxidação do polímero e conseqüente redução, quando este passa do estado leucoesmeraldina para esmeraldina, em potenciais próximos a 0,4 V.

Os picos 2 e 2' correspondem a efeitos de degradação, ou seja, formação de produtos intermediários que se incorporam ao polímero, estes produtos são

formados por reações paralelas, como por exemplo, a formação de quinonas e hidroquinonas. A faixa de potencial onde geralmente se observa a presença desses picos encontra-se próxima a 0,6 V e 0,8 V.

Já os picos 3 e 3' correspondem a segunda oxidação e redução do polímero, quando este passa do estado esmeraldina para o estado de pernigranilina, em potenciais próximos a 0,90 V (CASES *et al.*, 2001). A Tabela 5 mostra as diferentes colorações observadas para o filme de polianilina de acordo com o potencial aplicado.

Tabela 5 – Variação da coloração do filme de PAni devido a aplicação de diferentes potenciais para condições de síntese semelhantes às adotadas no presente trabalho (BIANCHI, 1999).

COLORAÇÃO	POTENCIAL (V)
Amarelo Claro	$\pm 0,2$
Verde Claro	Pico 1 ($\pm 0,4$)
Verde escuro	Pico 2 ($\pm 0,7$)
Azul escuro	Pico 3 ($\pm 0,9$)

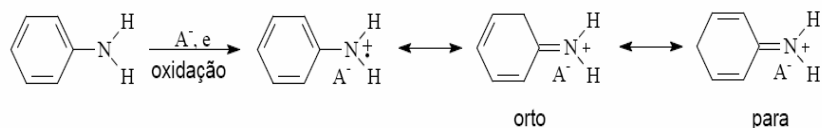
2.2.3 Mecanismos de polimerização da polianilina

Em sessões anteriores foi relatado que os vários métodos de síntese da polianilina levam à obtenção de produtos que diferem em sua natureza e propriedades. Estas observações devem estar de certa forma relacionadas com os vários mecanismos possíveis de polimerização, destacando-se entre eles o mecanismo eletroquímico, bastante estudado e bem similar à síntese química (IVANOV *et al.*, 2003).

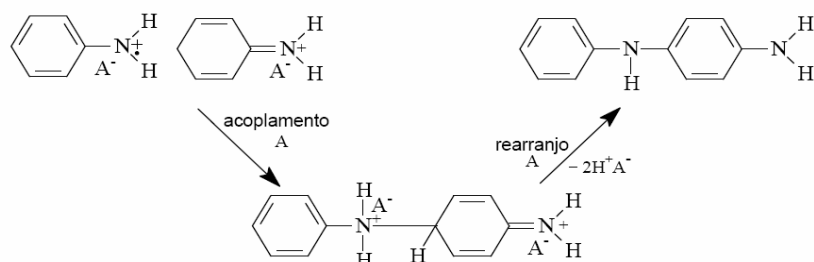
Dentre as literaturas encontradas (FENG *et al.*, 1999; MACDIARMID, 2002; STEJSKAL e GILBERT, 2002) há um consenso de que o processo se inicia a partir da perda de um elétron pela molécula de anilina e conseqüente formação do cátion radical que é estabilizado por ressonância como mostra a Figura 15. O radical catiônico da anilina possui três formas de ressonância, porém

a forma com elétron na posição “*para*” apresenta maior reatividade em função da ausência do impedimento estérico e atividade indutiva do grupo substituinte.

Início



Acoplamento



Polimerização

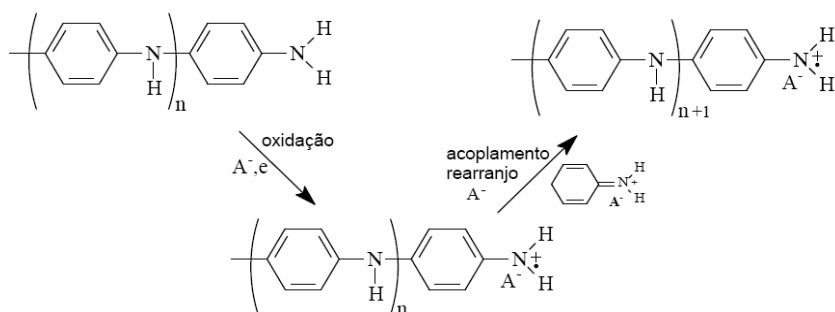


Figura 15 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina (FONTANA, 2007).

O cátion radical formado pode sofrer tanto a dimerização quanto a desprotonação. A dimerização, formação do dímero através da reação entre o radical e a estrutura ressonante com elétron na posição “*para*”, é favorecida pelo meio ácido, assim como por densidades de correntes elevadas. Nestas condições,

ocorre a produção de altas concentrações do cátion radical e baixas concentrações do produto de partida na superfície do eletrodo (AOKI e TANO, 2005). O dímero formado sofre oxidação e forma um novo radical catiônico, em seguida, reage tanto com o monômero cátion radical quanto com um outro dímero para formar respectivamente um trímero ou um tetrâmero. Já o outro mecanismo possível proveniente da dimerização e subsequente desprotonação produz a benzidina que é oxidada mais facilmente do que o material de partida para formar a diimina estável. A combinação das baixas densidades de corrente, altas concentrações do material de partida e meio básico favorecem a desprotonação do cátion radical e consequente formação do radical que se estabiliza por ressonância. Este radical sofre acoplamento C-N com uma molécula do material de partida, que após a perda de um elétron e um próton formam a 4-amino-difenilamina. Este composto é facilmente oxidado para a forma diimina, que pode ser hidrolisada para produzir benzoquinona e uma molécula do material de partida (DE PAOLI e GOZOTTI, 2002).

2.2.4 Polianilina aplicada em Sensores

O rápido crescimento da tecnologia envolvida, decorrente da alta qualidade do produto final e que se reflete no retorno financeiro, gera o desenvolvimento de uma maior variedade de tipos de dispositivos para sensoriamento. A pesquisa nesta área tem crescido exponencialmente em termos de investimentos e publicações em literatura especializada nos últimos vinte anos (STRADIOTTO *et al.*, 2003).

A maioria dos dispositivos disponíveis no mercado é de sensores de estado sólido eletroquímicos, baseados em semicondutores inorgânicos, nos quais se verifica a variação da condutividade elétrica em função de sua exposição ao ambiente sujeito a monitoração (FREIRE *et al.*, 2003).

Desde que as propriedades físicas e químicas dos polímeros passaram a serem pesquisadas visando aplicações específicas, teve-se um considerável aumento de sua importância no que se refere à construção de sensores. Há ainda, no entanto, uma variedade muito pequena de dispositivos disponíveis no mercado.

Isto se deve ao fato de ainda existir muitas questões não respondidas e boa parte dos projetos estarem em desenvolvimento (ADHIKARI e MAJUNDAR, 2004).

Sensores de polímeros condutores são geralmente fabricados pela deposição dos filmes poliméricos sobre eletrodos interdigitados de configuração pré-determinada, a membrana polimérica atua como matriz suporte imobilizando moléculas específicas. Todos os princípios eletroquímicos de transdutores podem ser aplicados com eletrodos modificados com polímeros condutores (RIUL *et al.*, 2003).

Além da alta sensibilidade à temperatura ambiente, os polímeros condutores apresentam outros atrativos promissores quando comparados aos semicondutores inorgânicos empregados em sensores. Entre eles o baixo custo de processamento, a larga faixa de detecção de compostos voláteis, a simplicidade de fabricação por não necessitar de salas limpas, altas temperaturas ou procedimentos especiais de trabalho, contando também com a possibilidade de deposição em vários tipos de substratos, que justificam as referidas variações física e química em suas propriedades (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).

O polipirrol foi o primeiro polímero usado como sensor para gases, mas mostrou baixa sensibilidade, alto tempo de resposta e desorção incompleta das moléculas de gás. Alguns estudos foram realizados com o polipirrol e poli-3-metiltiofeno, dopados com inclusões metálicas de cobre e paládio na matriz polimérica. Os filmes obtidos mostraram boa sensibilidade para gases como o NH_3 , H_2 e CO (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).

Uma das estruturas mais utilizadas em sensores é a de filmes finos de polianilina depositados sobre eletrodos interdigitados. A condutividade elétrica da polianilina pode ser facilmente modificada dopando-a com metais, semicondutores ou várias substâncias químicas. Além disso, a alta estabilidade ambiental e as propriedades redox da polianilina, conectadas com átomos de nitrogênio na cadeia do polímero a tornam bem interessante. Em comparação com o polipirrol e o politiofeno o processamento da polianilina é relativamente fácil, devido à alta solubilidade da mesma em solventes orgânicos (LINDORFS e IVASAKA, 2002).

Na estrutura do sensor, o filme fino polimérico adsorve o gás e tem sua resistividade elétrica alterada. A corrente elétrica que circula no polímero, fruto da tensão aplicada entre os eletrodos, sofre também uma alteração proporcional

àquela da resistividade elétrica do material. É o valor da resistividade elétrica que permite determinar a quantidade de gás presente no ambiente que está sendo monitorado. Este funcionamento é equivalente aos dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores inorgânicos (WU *et al.*, 2000).

Vale salientar que muitos são os fatores que afetam a sensibilidade de detecção de um filme polimérico e seu processo de polimerização, o dopante utilizado, a espessura do filme, o tipo de substrato, bem como as condições do ambiente como temperatura e a umidade (INGLIBY *et al.*, 1999).

A polianilina e seus derivados substituídos têm sido amplamente estudados como sensores para uma grande gama de substâncias. A polianilina é um dos polímeros condutores que muda suas propriedades elétricas e óticas como uma função da estrutura molecular. Tem sido mostrada como sendo um material eletrocromico, eletromecânico e capacitivo, um composto químico sensível à temperatura ambiente, semicondutor estável, entre outros. Como um material detector de gás, a polianilina tem sido estudada para detecção de NO₂, NH₃, H₂O, tolueno, metano, CO₂, H₂S, HCl. Tem sido estudada também como um sensor químico para medidas de pH, detecção de anticorpos, detector de uréia, estimativa de glicose, detecção de álcool alifático, detecção de baixas concentrações de Cu²⁺ e Pb²⁺ em sensores eletroquímicos e como elemento de sensor amperométrico (MATSUGUCHI *et al.*, 2002).

Um outro fator importante, do ponto de vista de sensores, é que a PANi e seus derivados têm uma grande estabilidade em seus estados de oxidação. A eletropolimerização dos filmes, produzindo polímeros condutores em seu estado mais oxidado, apresenta um efeito peculiar: o potencial de equilíbrio do polímero decresce mais de 400 mV em um período de algumas horas. Isso mostra que há um aumento na concentração de ânions na superfície do eletrodo. Outro efeito observado é que a função de trabalho do polímero decresce aproximadamente 800 mV, um processo atribuído ao relaxamento das cadeias do filme polimérico. Eletroquimicamente, isto significa que as interações entre os elétrons e o polímero matricial ficaram mais fracas e, portanto, mais suscetíveis a reações. A ocorrência desse fenômeno foi observada em politiofeno, polipirrol e polianilina, sendo que espera-se que aconteça em todos os polímeros eletroativos (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).

2.2.5 Interação de cátions metálicos ou metais com polímeros condutores

Essas interações podem resultar num depósito metálico ou na formação de um complexo. O tipo de interação obtida depende da espessura do filme, do estado de oxidação do polímero, do pH da solução eletrolítica, do potencial de redução do metal, entre outros fatores. Grande parte dos trabalhos realizados com polímeros condutores abordam a incorporação de partículas metálicas que pode ocorrer durante a formação do filme ou por eletrodeposição.

Tourillon *et al.* (1984) utilizaram a técnica EXAFS (Extendend X-Ray Absorption Fine Struture) para estudar a influência dos parâmetros eletroquímicos e da concentração de CuCl_2 na inclusão de cobre metálico no poli 3-metil tiofeno. Em alta concentração de CuCl_2 e no potencial de -2 V, os íons de Cu^{2+} são estabilizados pelo polímero. Nesse processo ocorre uma inclusão homogênea de cobre metálico ao longo das fibras poliméricas. Entretanto, em baixa concentração de CuCl_2 , os íons Cu^+ não são formados e não ocorre inclusão de cobre metálico no polímero.

Kang *et al.* (1993) observaram que ocorre a redução espontânea de íons Au^{3+} em meio ácido, na superfície da polianilina nas formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Nessa reação redox ocorre redução de íons Au^{3+} para Au^0 e oxidação da polianilina. Portanto, a velocidade de redução dos íons Au^{3+} é maior quando a polianilina está na forma totalmente reduzida.

Jovic *et al.* (1996) estudaram a morfologia do cádmio e do cobre depositados em filmes de polianilina durante a voltametria cíclica. Em meio ácido ou básico, o depósito de cádmio ocorre em potencial mais positivo do que o potencial de redução da polianilina. Nesse potencial a polianilina é isolante e o cádmio é depositado nos poros do polímero, acima da superfície do eletrodo. Entretanto, em meio muito ácido, o depósito de cobre ocorre na superfície da polianilina condutora. Nessas condições não houve a formação de um complexo entre a polianilina e os íons cobre.

A interação entre os cátions metálicos e os polímeros condutores também pode resultar num complexo. Zhang *et al.* (1995) relatam que o tipo de interação que ocorre entre os íons prata e polianilina depende da espessura do filme e do estado de oxidação da polianilina. Os filmes com diferentes espessuras foram

preparados na forma totalmente reduzida. Contudo, o filme mais fino era oxidado pelo oxigênio dissolvido na solução de AgNO_3 . O estado de oxidação desse filme inibia a reação redox com os íons prata e portanto não ocorria a formação de um depósito de prata. Nesse filme de polianilina oxidada formou-se um complexo. Portanto, apenas no filme mais espesso ocorreu a reação redox que resultou num depósito de prata.

Os autores mencionados acima também observaram que em meio ácido ocorre uma troca catiônica entre os íons Ag^+ e os íons H^+ . Essas interações indicam que deve haver afinidade química entre os íons Ag^+ e o nitrogênio da estrutura da polianilina. Os elétrons estão mais acessíveis quando o polímero está no estado reduzido, portanto ocorre uma transferência de elétrons entre o nitrogênio e os íons Ag^+ para formar Ag^0 . Entretanto, quando o polímero está num estado mais oxidado ocorre uma transferência parcial de densidade eletrônica do nitrogênio para os íons Ag^+ , resultando na formação de um complexo.

Outros trabalhos mais recentes também vêm demonstrando que as propriedades catalíticas de dispositivos a base de matriz polimérica pura estão sendo melhoradas com a incorporação de partículas metálicas. Athawale *et al.* (2000) exploraram a possibilidade de utilização de um nanocompósito a base de paládio e polianilina como um material de detecção para diferentes alcoóis alifáticos. Eles descobriram que o tempo de resposta e a estabilidade a longo prazo do nanocompósito ao vapor de metanol foram bem superiores às de um sensor contendo polianilina pura. Choudhury (2009) estudou a resposta de nanocompositos a base de polianilina e prata para baixas concentrações de etanol e obteve resultados bem melhores do que para a PAni pura. A condutividade da PAni contendo Ag foi aumentada por duas ordens de grandeza com relação a PAni pura, também foi verificado um menor tempo de resposta e maior reversibilidade deste nanocompósito na presença do etanol.

Xie e colaboradores (2010) estudaram a aplicação de um dispositivo composto por PAni-PdO com camadas automontadas por microbalança de quartzo para monitoramento de gás metano. Após a observação das respostas obtidas para diferentes temperaturas do gás metano a que o sensor foi submetido, eles concluíram que a melhor resposta apresentada pelo sensor foi quando o gás se encontrava a temperatura ambiente, acarretando em uma promissora aplicação

tanto ambiental como industrial. Também Ivanov *et al.* (2010) estudaram através da técnica de adsorção de automontagem nanocompositos de PANi e Pd explorando a possibilidade de utilização desse sistema na detecção eletroquímica de hidrazina em meio neutro.

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

2.3.1 Potencial de Circuito Aberto

Potencial de circuito aberto (PCA) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização (MARINO, 2001).

2.3.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma ferramenta fundamental nos estudos e diagnósticos de processos eletroquímicos em condições variáveis. Mesmo quando não é utilizada em análises quantitativas rotineiras, é importante para o estudo de mecanismos e velocidades de processos redox e freqüentemente evidencia a presença de intermediários nestas reações. Em geral é a primeira técnica a ser utilizada na investigação de um sistema eletroquímico, é muito utilizada na caracterização de polímeros condutores por fornecer informações a respeito dos seguintes parâmetros, relacionados à eletroatividade do material: corrente e potencial dos picos anódicos e catódicos; a quantidade de carga (Q) trocada reversivelmente nos processos de oxidação e redução e a dependência das correntes de pico (faradâicas) e capacitivas com a velocidade de varredura (TAKASHIMA *et al.*, 2003).

Esta técnica consiste na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo a um padrão linear constante. A partir da aplicação deste potencial programado e controlável é gerada uma resposta de corrente em função do potencial. Voltamograma cíclico é o nome dado ao conjunto de respostas de correntes em função do potencial aplicado.

O potencial do eletrodo é variado e a corrente produzida é registrada em função do potencial aplicado. Se na solução existirem espécies eletroativas a corrente surgirá quando o potencial aplicado for suficiente para reduzir ou oxidar estas espécies. A técnica de varredura de potencial é normalmente aplicada em eletrodos estacionários, embora também possa ser usada com eletrodos hidrodinâmicos, em uma variada gama de configurações (NOEL e VASU, 1990).

A aplicação do potencial inicia o processo eletrolítico: os íons eletroativos na vizinhança do eletrodo são reduzidos, provocando a diminuição destas espécies na proximidade do eletrodo, gerando um gradiente de concentração entre esta região e o seio da solução. Tal gradiente de concentração provoca a difusão dos íons até o eletrodo, onde são então reduzidos. Este processo contínuo mantém a corrente eletrolítica, ou faradáica, porque surge através de um fenômeno de oxi-redução. Aumentando o potencial aplicado à célula eletrolítica, a corrente aumenta, diminuindo a concentração do analito nas vizinhanças dos eletrodos, provocando um aumento no gradiente de concentração, que provoca um aumento na velocidade de difusão dos íons, mantendo a corrente fluindo através do sistema (TAKASHIMA *et al.*, 2003).

A máxima sensibilidade na resposta voltamétrica está relacionada com condições ótimas de trabalho. A quantidade de analito acumulado na superfície do eletrodo é influenciada por muitas variáveis, tais como: solvente, material do eletrodo, potencial, força iônica, temperatura e, finalmente, as condições de transporte de massa e cinética de deposição.

2.3.3 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é um método eletroquímico susceptível de fornecer, com bastante precisão, resultados quantitativos acerca de reações globais de eletrodo complexos. É uma técnica na qual o potencial do eletrodo é medido, em

regime transitório, quando é aplicada uma densidade de corrente constante entre um par de eletrodos (PISMENSKAYA *et al.*, 2004).

A forma da curva cronopotenciométrica potencial-tempo que se obtém através esta técnica, apresenta-se na Figura 16 e consiste nas seguintes regiões principais: a) De t_0 a t_1 : correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, onde o potencial de eletrodo se desloca basicamente do equilíbrio (E_e) até o potencial (E_i), potencial de início da reação eletroquímica. b) De t_1 a t_2 : variação atenuada do potencial com o tempo, cuja duração é função da concentração da espécie eletroativa e da velocidade da reação eletroquímica. c) De t_2 a t_3 : a partir de t_2 , a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo é zero e a componente capacitiva da corrente aumenta, devido ao carregamento da dupla camada elétrica até um potencial para que outra reação eletroquímica se inicie.

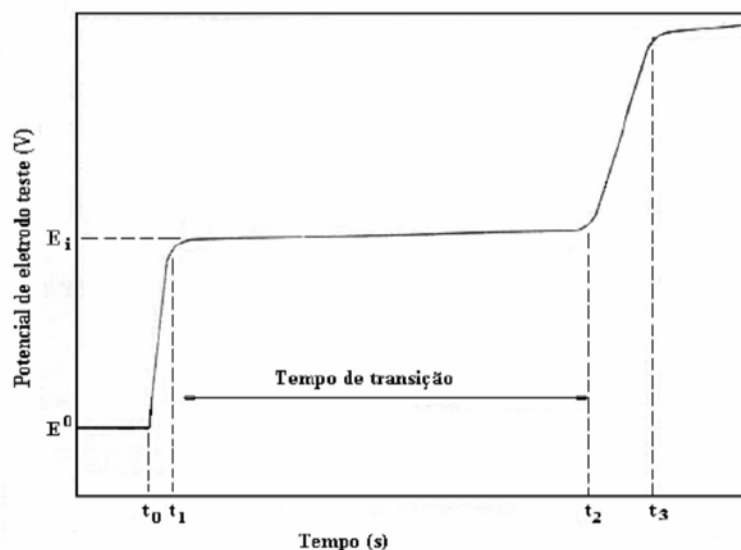


Figura 16 – Potencial do eletrodo em função do tempo (JUAREZ e DUTRA, 2000).

A forma da curva potencial em função do tempo pode fornecer uma idéia preliminar quanto à reversibilidade do processo. Também pode ser observado que cronopotenciogramas de processos irreversíveis possuem normalmente uma inflexão menos acentuada no tempo de transição, decorrente da menor variação da

capacitância com o potencial e de menor carregamento da dupla camada em comparação aos processos reversíveis.

O largo espectro de aplicações da cronopotenciometria abrange desde o estudo cinético dos processos de eletrodo, associados ou não a reações químicas e /ou fenômenos de adsorção á superfície dos eletrodos, e a determinação de coeficientes de difusão de espécies em solução (PISMENSKAYA *et al.*, 2004).

2.3.4 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio

A determinação da quantidade de hidrogênio que penetra em uma membrana metálica pode ser feita a partir do ensaio de permeação de hidrogênio desenvolvido por DEVANATHAN e STACHURSKI em 1962. O trabalho desenvolvido por estes dois cientistas permitiu o desenvolvimento de um teste padrão de onde se pode obter parâmetros relativos à susceptibilidade de um material a ação danosa do hidrogênio.

Esta técnica é realizada numa célula denominada de permeação, a qual é constituída por dois compartimentos: o anódico e o catódico. Eles estão separados por uma membrana metálica, ou eletrodo de trabalho (CARREÑO, 2003). Cada um desses compartimentos está composto também por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. A Figura 17 apresenta um esquema de uma célula de permeação.

Geralmente, no compartimento catódico, ou de geração, aplica-se uma polarização catódica para produzir hidrogênio na interface metal/solução. Às vezes, somente um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo é suficiente. O hidrogênio absorvido difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde se aplica uma polarização anódica para oxidar o hidrogênio ($H^0 \rightarrow H^+ + e^-$) e manter a concentração nesta superfície (CARREÑO, 2003). Essa oxidação dá origem a uma corrente, a qual é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa o metal, definido pela seguinte relação:

$$JH = I / (FA) \quad (24)$$

onde JH é o fluxo de massa de hidrogênio, I é a corrente de oxidação, F é a constante de Faraday ($96500 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}$) e A é a área da membrana exposta à solução.

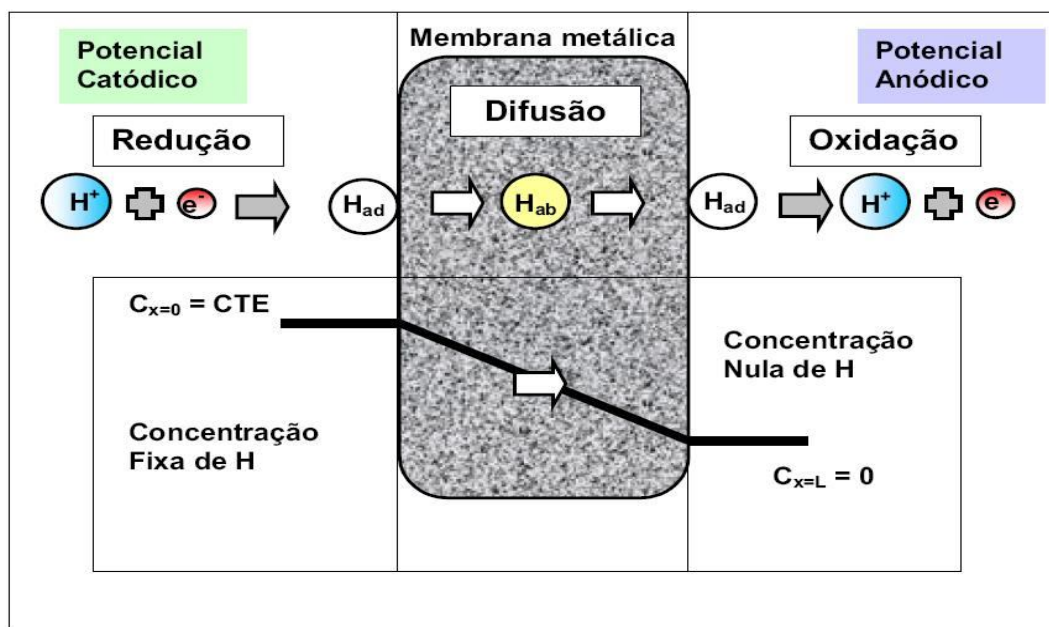


Figura 17 – Célula de geração e detecção de hidrogênio (CARREÑO, 2003).

A partir do registro de corrente, chamado de curva de permeação de hidrogênio, é possível obter as magnitudes das propriedades de interação. A difusividade é obtida a partir do transiente de corrente, a permeabilidade P é obtida a partir do produto entre o fluxo no estado estacionário e a espessura da membrana L ($P = JHL$). E, a solubilidade S é obtida indiretamente, pelo quociente entre a permeabilidade e a difusividade ($S = P/D$).

A praticidade desta técnica é devida ao fato de que a corrente anódica medida na célula de extração é uma medida direta da permeação de hidrogênio através da membrana. Dividindo-se a corrente de permeação pela constante de Faraday, obtém-se o número de átomos de hidrogênio que difundiram através da membrana num dado instante. Em função de sua grande estabilidade, esta técnica é utilizada para estudar a presença de hidrogênio em metais suscetíveis à fragilização por este elemento, bem como, a possibilidade de utilização de materiais como matrizes sensoras no monitoramento de hidrogênio permeado.

2.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método de análise que nos últimos anos vem sendo muito utilizado para caracterização de sistemas eletroquímicos. O método acarreta em medidas relativamente rápidas e em diferentes materiais, e acima de tudo, sem causar danos ao material estudado, por isso, é indicada para muitos experimentos in-situ. Contudo, para a aplicação deste método devem ser satisfeitas algumas condições particulares pelo sistema eletroquímico em estudo relacionadas principalmente a linearidade, estabilidade e causalidade (BORATO *et. al.*, 2004).

O princípio da EIE consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar uma perturbação do sistema que é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio (BRETT e BRETT, 1996).

Como é uma técnica de estado estacionário a resposta da aplicação de um pequeno sinal de potencial alternado (ac), feita em uma ampla faixa de frequências, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições individuais da resistência de transferência de carga da interface que pode ser observada entre baixas frequências e altas frequências e as resistências do transporte de massa na superfície do eletrodo, que pode ser observada em baixas frequências (BECERRA *et. al.*, 2000).

Se um potencial é aplicado em uma célula eletroquímica, uma corrente é gerada e flui pela célula com um valor determinado pelos mecanismos da reação que ocorrem na superfície do material eletródico, ou seja, pela formação de espécies químicas novas como resultado do movimento de íons pelo eletrólito que são causados pela diferença de potencial aplicado. Se uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude for aplicada no sistema eletroquímico para uma

faixa de frequência ω e sabendo que este varia com o tempo t em um circuito de corrente alternada (WOLYNEC, 2003) então ele será:

$$E(t) = E_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (25)$$

Onde E_0 é o potencial do sinal alternado, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), sendo f a frequência com que o potencial alternado oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos. A resposta a essa perturbação é a corrente $I(t)$ dada por:

$$I(t) = i_0 \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad (26)$$

Sendo i_0 a amplitude da corrente, Φ a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A relação entre o potencial aplicado e o fluxo de corrente é conhecido como impedância (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005) dada por:

$$Z(\omega) = E(\omega) / i(\omega) \quad (27)$$

Os resultados de EIE são geralmente representados pelos diagramas de Nyquist e bode como representados na Figura 18 e 19, respectivamente. O diagrama de nyquist apresenta a parte imaginária (Z'') em função da parte real (Z'), sendo Z' correspondente aos valores de resistência colocada no eixo horizontal e a parte Z'' correspondente aos valores de reatâncias indutivas e capacitivas colocada no eixo vertical. Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a frequência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações de frequência.

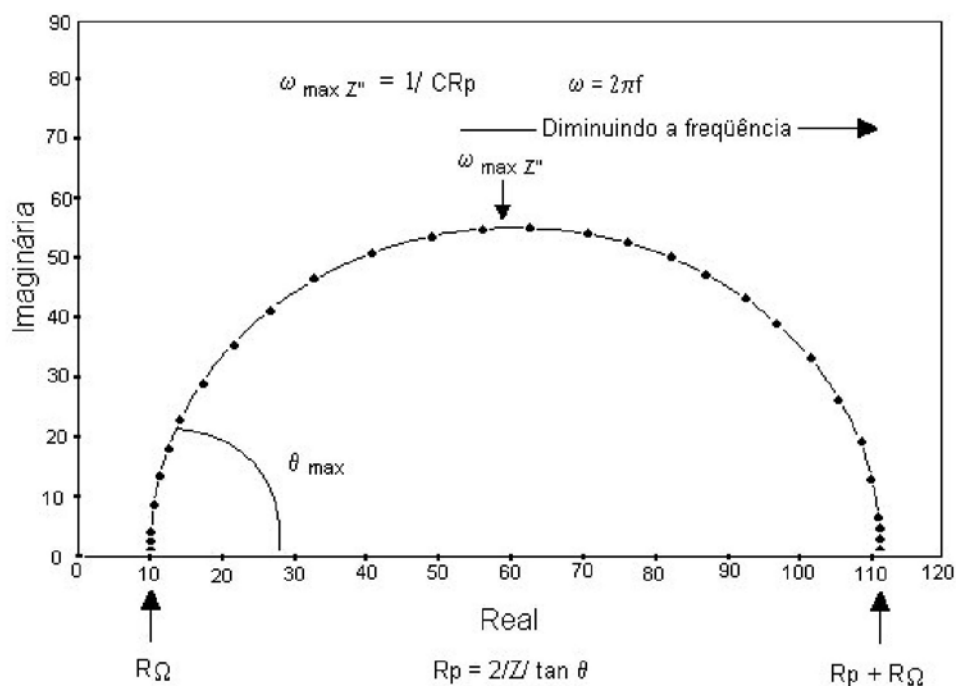


Figura 18 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (BOTT, 1992).

Já o diagrama de Bode representa a impedância total do sistema (Z) e o ângulo de fase (φ), ambos em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ em função de $\log \omega$ pode-se obter os valores de resistência ôhmica e resistência de polarização. Em altas frequências a resistência ôhmica é quem domina e o log da resistência ôhmica pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui assim o $\log (R\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências. O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase, sendo que o mesmo em altas e baixas frequências chega próximo a zero e em frequências intermediárias este aumenta com o aumento da componente imaginária.

As representações de $\log |Z|$ (módulo da impedância) e φ versus $\log \omega$, chamadas de curvas de Bode, são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIE, pois as informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist (BRETT e BRETT, 1996).

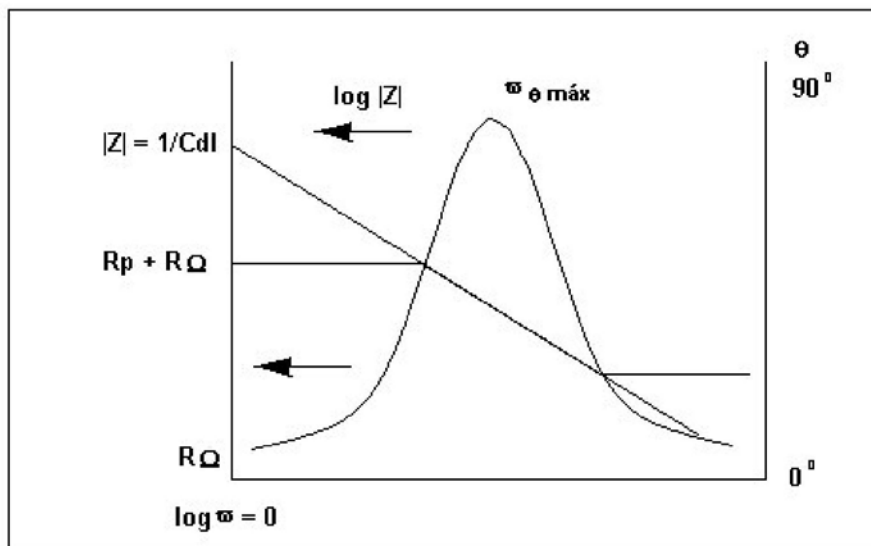


Figura 19 - Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples, com as curvas de Bode $|Z|$ e Ângulo de Fase (BORATO *et. al.*, 2004).

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons com cerca de 20 keV é gerado e é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais é emitida, dos quais destacamos inicialmente os elétrons secundários com energia da ordem de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, cada ponto da amostra corresponde a um ponto da tela, e nela é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela

relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo (BOTTA FILHO e JORGE JUNIOR, 2000).

Os elétrons secundários são os sinais emitidos mais comumente utilizados nos experimentos de MEV, pois oferece melhor resolução espacial e também melhor visão da topografia da amostra. Os elétrons retrorefletidos, de energia praticamente igual à do feixe incidente, oferecem alguma informação sobre o número atômico do elemento considerado. Dependendo da resolução do equipamento de MEV utilizado podem ser observados detalhes da ordem de 20 a 50 Å, alguns atingindo até 10 Å.

Para realizar as análises de MEV é necessário que a amostra esteja totalmente seca. Além da amostra seca é necessário que ela seja eletricamente condutora, pois o bombardeamento de elétrons torna a amostra carregada, por isso a corrente depositada sobre a amostra deve ter passagem para um aterramento elétrico, assim todas as amostras não-metálicas (não-condutoras), são recobertas com uma camada fina de uma substância condutora (ouro ou carbono), este processo é conhecido como “sputtering”.

As vantagens desta ferramenta são, entre outras: (a) faixa de ampliação de 10 a 80.000 vezes; (b) Alta resolução (de 3 a 5 nm); (c) permite detalhes de alto contraste; (d) profundidade de campo e de foco; (e) permite a observação de superfícies rugosas ou irregulares; (f) permite formar imagem com outros sinais além dos elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, que geram um melhor contraste de determinadas regiões da amostra.

O microscópio eletrônico de varredura possibilita a análise morfológica de superfícies de materiais sólidos e particulados, a análise de superfícies fraturadas (análise de falhas), determina o tamanho de grão e a porcentagem de fase em microestruturas de materiais, e também permite a microanálise qualitativa e quantitativa e o mapeamento químico (quando acoplado a um analisador por raios X).

2.4.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

O princípio da espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) está associado à relação entre a energia de um fóton (E) com a frequência da onda

eletromagnética (ν), representada pela relação $E = h \nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley ($\nu^{1/2} \propto Z-C$) pode ser formulada em termos de energia ($(E/h)^{1/2} = Z-C$) e, portanto, a medida de um fóton identifica o elemento considerado.

Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector do EDX quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de ondas, também de forma simultânea. Os pulsos de potenciais são transferidos a um analisador multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de potencial atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos (BOTTA FILHO e JORGE JUNIOR, 2000).

Para se detectar apenas os raios X característicos de um dado elemento, ajusta-se o detector de forma a selecionar a radiação de interesse. Para se fazer o mapeamento por raios X dos elementos de interesse, sincroniza-se a leitura do detector de raios X com a varredura de feixe de elétrons secundários do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos, que já se encontram sincronizados. Desse modo, a leitura da intensidade dos raios X característicos produzidos em um ponto da superfície coincide com a formação deste ponto na tela do microscópio. As regiões brilhantes da tela correspondem a átomos do elemento selecionado, estando ausentes os átomos deste elemento nas regiões escuras. Deste modo, o mapeamento por raios X indica a localização espacial dos constituintes na amostra, mas não a sua quantidade (BOTTA FILHO e JORGE JUNIOR, 2000).

2.4.3 Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

O método desenvolvido por ALAN WALSH (1955) baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Esta quantidade de radiação absorvida é proporcional à quantidade de átomos presentes e, através do uso de fontes de radiação específica e seleção do comprimento de onda adequado, é possível determinar um elemento na presença de outros. Os átomos, necessários para a medição em absorção atômica, são produzidos através do fornecimento de energia térmica suficiente para dissociar os

compostos químicos em átomos livres. Essa energia térmica pode ser fornecida através de uma chama ou um forno aquecido eletricamente (DANTAS, 1992).

Um espectrômetro de absorção atômica, como ilustra a Figura 20, é um instrumento constituído por:

- Uma fonte de energia radiante que gera a luz que é característica do elemento de interesse;
- Um atomizador para criar a população de átomos;
- Um monocromador para separar a luz no comprimento de onda característico do elemento de qualquer outra radiação;
- Um sistema óptico para direcionar o feixe de luz da fonte através dos átomos para o monocromador;
- Um detector sensível à luz;
- Um sistema eletrônico adequado que meça a resposta do detector e traduza essa resposta em uma medida analítica (exemplo: absorbância, concentração).

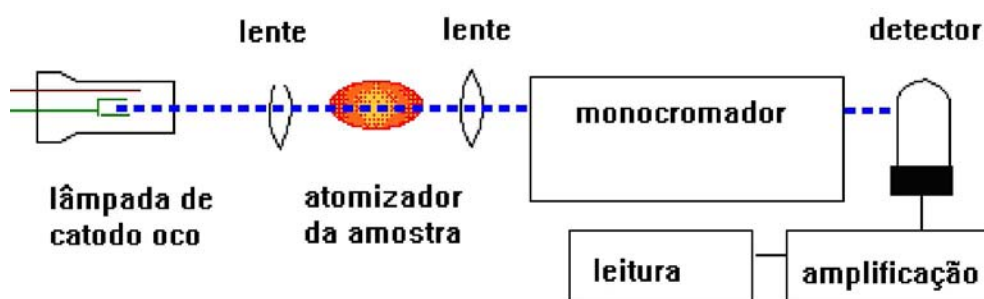


Figura 20 - Esquema de um instrumento de absorção atômica.

Para os instrumentos de absorção atômica, a fonte de luz deve emitir luz no mesmo comprimento de onda em que ocorre a absorção pelo átomo do elemento de interesse. Isso pode ser obtido usando uma fonte de luz que emita o mesmo espectro atômico do elemento de interesse, uma vez que emissão e absorção

ocorrem no mesmo comprimento de onda. Na maioria dos instrumentos de absorção atômica, a fonte de luz utilizada é a lâmpada de catodo oco.

A espectrometria de absorção atômica consiste em aquecer uma solução do elemento que se deseja determinar a uma temperatura suficiente para a dissociação das moléculas, tradicionalmente, a energia térmica necessária é fornecida por uma chama. Uma grande variedade de misturas gasosas tem sido utilizada para a produção da chama. Foram estudadas muitas combinações combustível/oxidante que provaram ser inadequadas por uma razão ou outra (não utilizável analiticamente, segurança, custo ou conveniência). Na espectroscopia de chama atual, duas misturas gasosas podem ser utilizadas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. A mistura gasosa ar-acetileno é a mais comumente utilizada nas análises. A temperatura alcançada pela chama é de aproximadamente 2300°C.

A técnica de Absorção Atômica é aplicada em análises de águas (naturais, residuais, ultrapuras); indústria farmacêutica; bioquímica e toxicologia (análises clínicas, bioquímicas e toxicológicas); alimentos; vinhos; fertilizantes; derivados de petróleo (elementos metálicos em combustíveis minerais, traços metálicos em destilados de petróleo); plásticos e fibras sintéticas; rochas e solos; minerais; vidros, produtos cerâmicos; cimentos e na área metalúrgica (DANTAS, 1992).

A Espectrometria de Absorção Atômica é, portanto, um método acessível e conveniente para a determinação de uma grande faixa de metais, desde baixas concentrações, até níveis de porcentagem (concentrações superiores a 10 mg Metal L⁻¹). É uma técnica bem estabelecida e com futuro dos mais promissores, conseqüência de seu baixo custo, fácil operação, rapidez e versatilidade.

3 EXPERIMENTAL

No presente capítulo são apresentadas as técnicas e metodologias experimentais adotadas para a caracterização da resposta eletroquímica dos sistemas Pt-PAni e Pt-PAni-Pd com relação ao hidrogênio. Também nesse, serão encontradas as descrições dos reagentes, soluções e materiais utilizados na realização dos experimentos.

3.1 REAGENTES E SOLUÇÃO

Para a preparação da solução de síntese da polianilina foram utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico (Merck), ácido canforsulfônico (Merck), sulfato de sódio (Merck) e o monômero anilina (Vetec). A anilina foi destilada na presença de zinco metálico, a fim de evitar a oxidação química em temperatura elevada. Posteriormente foi armazenada em recipiente escuro evitando-se sua fotooxidação e por fim, foi mantida sob atmosfera de nitrogênio em geladeira. Os demais reagentes de grau analítico, como indicado pelo fabricante, não passaram por nenhum processo prévio de purificação.

Duas soluções eletrolíticas foram preparadas, a) composta por ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e b) contendo ácido canforsulfônico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Logo após suas preparações, estas foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas a temperatura de 5°C aproximadamente. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

A solução utilizada para a eletrodeposição do paládio sobre a superfície da platina e polianilina foi preparada pela dissolução do reagente cloreto de paládio (Aldrich) em ácido clorídrico (Merck) obtendo-se uma concentração de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Para a limpeza dos eletrodos foram preparadas soluções de potassa alcoólica na proporção de 40g de hidróxido de potássio (Merck) para 1 litro de

álcool a 95% e sulfonítrica composta por 2 partes de ácido sulfúrico para 3 partes de ácido nítrico (Merck).

3.2 ELETRODOS

Na confecção dos eletrodos de trabalho foram utilizados como substrato o metal platina. O eletrodo empregado nos ensaios de voltametria cíclica, PCA e impedância apresentou uma área geométrica de $0,25 \text{ cm}^2$. Para as medidas de permeação de hidrogênio através da técnica de Devanathan e Stachurski foi preciso confeccionar um eletrodo com maiores dimensões resultando em uma área geométrica exposta à solução de 1 cm^2 e espessura de $0,1 \text{ mm}$. A Figura 21 apresenta as diferenças entre os dois eletrodos de platina utilizados nos ensaios eletroquímicos.

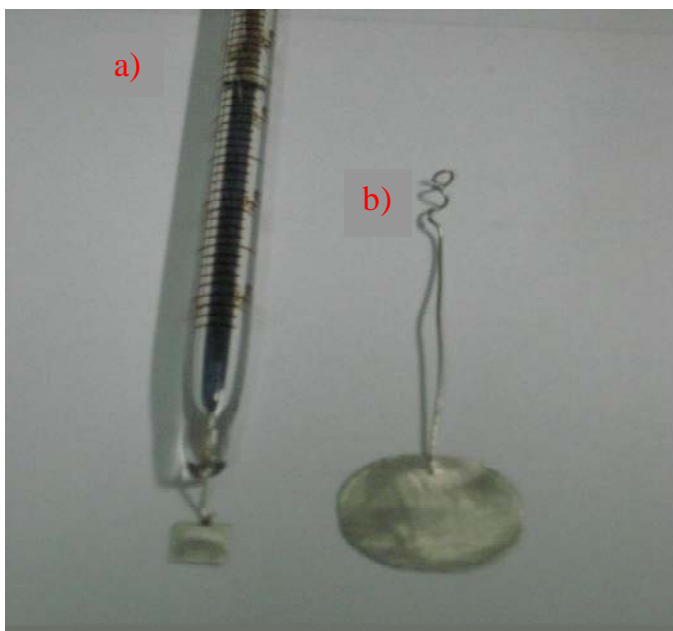


Figura 21 - Eletrodos de platina (a) utilizado nos ensaios de voltametria, PCA, impedância e (b) nos ensaio de permeação de hidrogênio.

Como referência de potencial foi utilizado, em todos os experimentos eletroquímicos, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Esse eletrodo foi

preparado a partir da aplicação de um potencial catódico de 200 mV a um fio de platina na forma espiral imerso em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol.L⁻¹. O hidrogênio gasoso era evoluido até que um terço da platina se encontrasse exposta ao gás. Esse procedimento de preparo foi adotado antes da realização de cada série de medidas.

Como eletrodo auxiliar foram utilizados, um bastão de grafite com diâmetro de 7,9 mm e comprimento de 7,5 cm, para as medidas de voltametria cíclica, PCA e permeação de hidrogênio e um eletrodo de platina com formato semi circular, nos ensaios de impedância, afim de, favorecer a uniformidade das linhas de campo em relação ao eletrodo de trabalho. Na Figura 22 encontra-se os três eletrodos utilizados nos ensaios eletroquímicos.

a)



b)



Figura 22 – (a) eletrodo de referência e (b) eletrodos auxiliares de platina e grafite.

Para a limpeza dos eletrodos de platina foi necessária a permanência destes em solução de sulfonítrica à quente por 5 minutos e posterior enxágüe com água

destilada. Quanto à limpeza do eletrodo de referência, antes do início dos experimentos, as partes de vidro foram imersas em solução de sulfonítrica, seguida de lavagens com água destilada purificada quente e posteriormente enxágüe com a própria solução de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizada na preparação do eletrodo reversível de hidrogênio.

Os eletrodos auxiliares também passaram pelo mesmo procedimento de limpeza do eletrodo de referência para garantia de que todas as substâncias neles depositadas fossem removidas evitando possível contaminação do eletrólito.

3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica, Figura 23, utilizada nos experimentos de síntese, reversibilidade, PCA e impedância constituiu-se num sistema convencional de um compartimento e três eletrodos, com capacidade para cerca de 200 mL de solução. Constituída em vidro e com orifícios na tampa capazes de suportar os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência.



Figura 23 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada na realização das medidas voltamétricas, PCA e impedância.

As medidas eletroquímicas de permeação de hidrogênio foram realizadas em uma dupla célula do tipo Devanathan-Stachurski, confeccionada em acrílico e policloreto de vinila. Cada compartimento da célula possui capacidade para 200 mL de solução e dois orifícios superiores para acomodação dos eletrodos de referência e contra eletrodo. Em uma das laterais de cada compartimento há uma abertura circular de 10 cm de diâmetro onde o eletrodo de trabalho é colocado, separando desta forma, os dois lados da célula. A Figura 24 mostra a célula já montada pronta para realização das medidas.

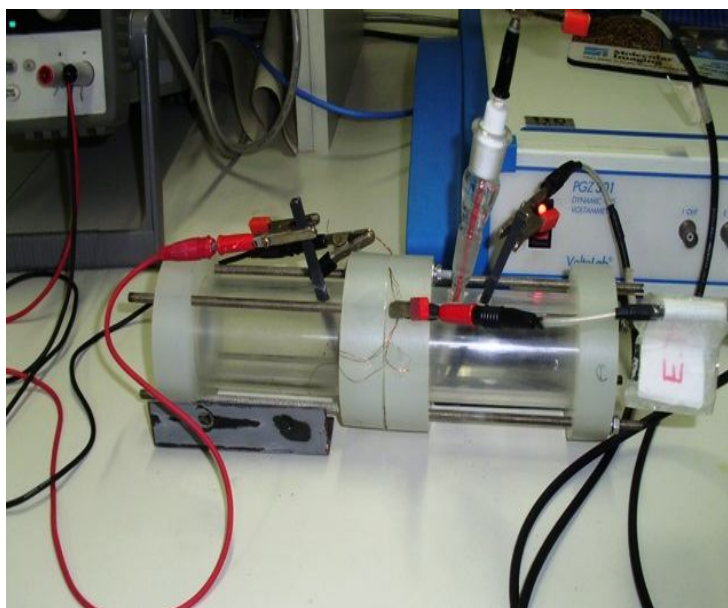


Figura 24 – Célula Eletroquímica de duplo compartimento utilizada na realização dos ensaios de permeação de hidrogênio.

As células foram submetidas, previamente aos experimentos, a um processo de limpeza que contemplava uma imersão completa destas em solução de potassa alcoólica. Posteriormente, as células eram imersas em solução de sulfonítrica seguida de vários enxágües com água destilada purificada e por último um enxágüe com a própria solução eletrolítica de trabalho.

3.4 EQUIPAMENTOS

O equipamento utilizado para realização das medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, PCA e permeação de hidrogênio foi um potenciostato/galvanostato – PAR – mod. 273 A – Princeton Applied Research, interfaceado a um microcomputador, através de uma placa GPIB (IEEE 488). Já as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato Voltalab modelo 301HGZ e comando via software Voltalab. A Figura 25 ilustra os dois modelos de potenciostatos empregados nos estudos eletroquímicos.

A aplicação do potencial catódico para evolução do hidrogênio no ensaio de permeação de hidrogênio foi feita através de uma fonte AC/DC MPS-303D Minipa e um multímetro digital ET-2040 Minipa.

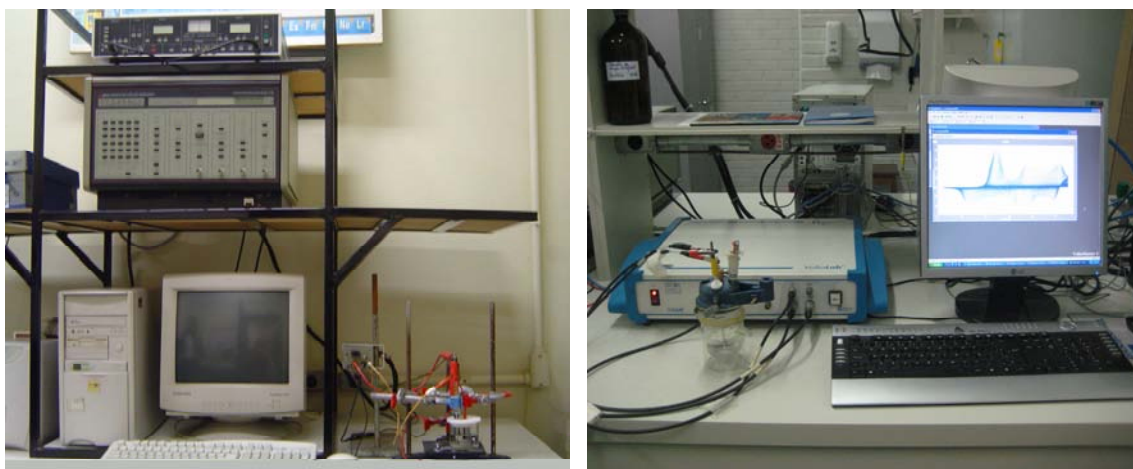


Figura 25 – Conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos: Potenciostato/Galvanostato; computador dedicado ao sistema e célula eletroquímica.

As micrografias e microanálises da superfície dos eletrodos foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Jeol, modelo JSM LV – 6360 LV – 300 vezes acoplado com o dispositivo EDS da marca Thermo Noran, do centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR. A Figura 26 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 26 - Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM LV – 6360 – 300X.

O equipamento utilizado na realização das medidas quantitativas da massa de paládio eletrodepositado sobre os eletrodos foi um espectrofotômetro de absorção atômica de chama, como mostra a Figura 27, marca Varian, modelo Spectraa 220 FS (Fast Sequential) pertencente ao laboratório de análise de combustíveis automotivos – LACAUT, da Universidade Federal do Paraná.



Figura 27 - Espectrofotômetro de absorção atômica modelo Spectraa 220.

3.5 METODOLOGIA

3.5.1 Síntese da polianilina

A anilina foi eletropolimerizada sobre eletrodo de platina, através da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, em velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e intervalo de potenciais compreendidos entre $0,05 V_{\text{ERH}}$ e $1,10 V_{\text{ERH}}$. Os números de ciclos de crescimento adotados foram de 20, 50 e 80 para os ensaios iniciais e fixados posteriormente em 50 ciclos. As sínteses foram realizadas em soluções eletrolíticas diferentes compostas por ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e também ácido canforsulfônico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Ao final do crescimento foram realizadas algumas varreduras no intervalo entre $0,05 V_{\text{ERH}}$ e $0,70 V_{\text{ERH}}$, dentro do qual o polímero permanece quimicamente estável e com a espessura inalterada pela ação do potencial. Essas voltametrias foram promovidas a velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com o objetivo de posteriormente estar avaliando as alterações provocadas pela ação do hidrogênio na resposta eletroquímica do polímero.

3.5.2 Eletrodeposição de paládio sobre platina e polianilina

A eletrodeposição de paládio sobre a superfície de platina e polianilina foi realizada utilizando o mesmo procedimento. O eletrodo de platina e o eletrodo modificado composto por platina-polianilina foram imersos em solução de PdCl_2 $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ a temperatura de 40°C , sob lenta agitação. A densidade de corrente aplicada foi de $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ (ITO *et al.*, 2002) durante um período de 40 minutos e o processo ocorreu cronopotencialmente.

3.5.3 Ensaio para determinação do potencial de evolução de hidrogênio

Esse experimento consistiu em aplicar potenciais catódicos ao eletrodo de platina com o objetivo de se obter o potencial de evolução de hidrogênio mais adequado à realização dos futuros carregamentos. Desta forma, o eletrodo de platina imerso em solução de ácido sulfúrico e sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ juntamente a um contra eletrodo de carbono grafite e eletrodo de referência de hidrogênio foram submetidos, através do auxílio do potenciostato, a uma faixa de potenciais catódicos compreendida entre $0 V_{\text{ERH}}$ e $0,2 V_{\text{ERH}}$. O potencial de $0,1 V_{\text{ERH}}$ foi o que apresentou melhor resultado ou seja, a evolução de hidrogênio ocorreu de forma menos turbulenta.

3.5.4 Ensaio de Potencial de circuito aberto (PCA)

As medidas de PCA foram realizadas para um conjunto de quatro eletrodos, (a) platina metálica, (b) platina-polianilina, (c) platina-polianilina-paládio e (d) platina-paládio. Inicialmente foram realizadas medidas dos potenciais de equilíbrio para cada eletrodo. Posteriormente, através da técnica de voltametria cíclica, foi imposta a cada eletrodo uma perturbação através de carregamentos de hidrogênio. Os carregamentos foram de 120s, 300s, 600s, 900s e 1200s em potenciais catódicos de $0,1 V_{\text{ERH}}$. Entre uma perturbação e outra foram realizadas medidas de PCA durante o tempo de 3600s.

3.5.5 Ensaio de Reversibilidade

Para a realização dos ensaios de reversibilidade os eletrodos foram submetidos a carregamentos com hidrogênio e depois mantidos em repouso durante 8 horas para que novos carregamentos fossem aplicados. Isso ocorreu durante um período de 90 horas para tempos de exposição determinados em 120s, 300s, 600s, 900s e 1200s. Anteriormente aos carregamentos e logo após o seu término uma voltametria cíclica foi efetuada, dessa forma, foram extraídas dos

voltamogramas as cargas anódicas para o estudo da reversibilidade dos eletrodos ao hidrogênio.

3.5.6 Ensaios de Permeação de Hidrogênio

O procedimento para os ensaios de permeação foi realizado, montando a dupla célula com o eletrodo de trabalho composto por platina-polianilina-paládio entre os dois compartimentos. Primeiramente foi preenchido o compartimento de extração de hidrogênio com solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5$) e em seguida a este foi aplicado um potencial anódico de $1,0 V_{\text{ERH}}$. O potencial imposto para oxidação do hidrogênio foi sempre de 300 mV acima do potencial de circuito aberto registrado ($\pm 700 \text{ mV}$), sendo mantido em estabilização durante 30 minutos.

Após atingir a mais baixa densidade de corrente, foi preenchido o compartimento de produção de hidrogênio com o eletrodo de trabalho previamente polarizado catódicamente a fim de evitar que este ficasse desprotegido durante o preenchimento do compartimento com a solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 0$). Foram aplicados potenciais catódicos de 0,1 V, 0,15 V, 0,20 V, 0,25 V, 0,30 V e $0,35 V_{\text{ERH}}$ através da utilização de uma fonte de corrente contínua e um multímetro.

O registro da corrente, resultante da permeação do hidrogênio, no lado anódico foi feito utilizando-se um potenciostato/galvanostato e a técnica de cronoamperometria.

3.5.7 Ensaios de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos para os eletrodos de platina recobertos com filme de polianilina sintetizada em soluções eletrolíticas compostas por ácido sulfúrico e ácido canforsulfônico. Assim como, para os eletrodos quando recobertos com paládio. Desta forma, pode-se comparar os processos atribuídos apenas a polianilina e à polianilina contendo paládio após a realização dos carregamentos de hidrogênio.

As medidas de impedância foram realizadas em solução de ácido sulfúrico e sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e potenciais de circuito aberto iguais a $0,730 V_{\text{ERH}}$ para os eletrodos com PANi e $0,770 V_{\text{ERH}}$ para os eletrodos compostos por PANi e paládio. O intervalo de frequência estudado foi de 5 mHz até 50 kHz, obtendo-se ± 10 pontos por década e sinal senoidal de 10 mV de amplitude.

O processo de hidrogenação eletrolítica dos eletrodos ocorreu devido a aplicação de um potencial catódico de $0,1 V_{\text{ERH}}$. Foi obtido um espectro de impedância para cada tempo em que as diferentes superfícies analisadas ficaram expostas ao hidrogênio. Os mesmos carregamentos empregados nos outros experimentos foram utilizados também nesse experimento.

3.5.8 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura

Preliminarmente à realização das medidas ópticas, as amostras passaram por um procedimento preparatório que consistiu na fixação destas aos porta amostras de alumínio através de uma fita de carbono adesiva. Por se tratar de amostras condutoras não foi necessário que suas superfícies fossem recobertas por uma fina camada de material condutor, como por exemplo, o ouro, processo esse conhecido como sputtering. Na sequência, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 30 graus por um período de 60 minutos.

Posteriormente, as amostras foram acomodadas na câmara de vácuo do microscópio eletrônico para a realização das microscopias. Foram obtidas imagens para as amostras contendo Pt-PANi e Pt-PANi-Pd, tanto em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico como ácido canforsulfônico. As imagens foram obtidas nos aumentos de 250X, 500X, 2500X, 5000X e 10000X.

3.5.9 Medidas de absorção atômica

Para determinação da massa de paládio eletrodepositado sobre os eletrodos foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, as condições operacionais e parâmetros instrumentais encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de leitura amostra/padrão para as análises por espectroscopia de absorção atômica.

Elemento	Gases utilizados	Comprimento de onda	Corrente da lâmpada	Abertura da fenda	Limite de detecção
Pd	Ar/Acetileno	244,80 nm	5 mA	0,2 nm	0,1-15 ppm

As amostras foram preparadas utilizando-se o mesmo procedimento já descrito anteriormente para a síntese da polianilina e eletrodeposição do paládio. Posteriormente, foram imersas em 10 mL de ácido nítrico quente para completa oxidação e solubilização da polianilina e em seguida, a solução resultante, contendo os íons de paládio foi diluída para um volume de 50 mL. As amostras foram lidas diretamente, sem a necessidade de outras diluições, sendo utilizado padrão, composto por 10 ppm de paládio. A curva de calibração obtida apresenta-se na Figura 28.

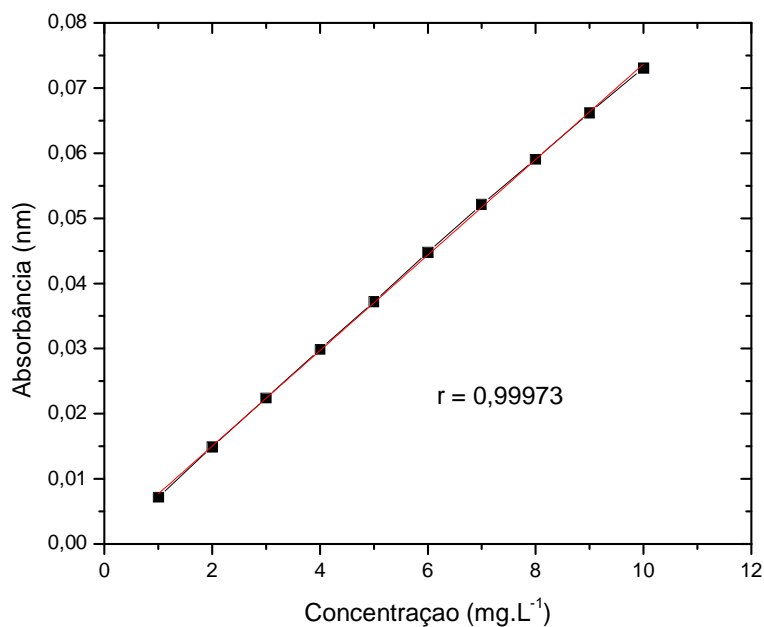


Figura 28 - Curva de calibração obtida a partir da solução padrão de paládio de 10 ppm.

As concentrações obtidas diretamente das leituras provenientes dos experimentos foram de $2,783 \text{ mg.L}^{-1}$ para a amostra onde o paládio foi eletrodepositado sobre a polianilina sintetizada em CSA e $1,253 \text{ mg.L}^{-1}$ para a amostra contendo paládio sobre a polianilina crescida em ácido sulfúrico. Para obtenção dos valores da massa, essas concentrações foram divididas pelo fator de diluição correspondente aos 50 mL.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A polianilina, como foi descrito em seções anteriores vem sendo amplamente utilizada como matriz ativa em diferentes tipos de sensores, apresentando alta sensibilidade a várias substâncias (VERMA e DUTTA, 2008). Sensores para detecção de atmosferas ricas em gás hidrogênio também têm se tornado alvo de muitos estudos e aqueles contendo polianilina mostram-se bastante promissores.

Particularmente, admite-se que o hidrogênio na sua forma atômica e/ou molecular ao entrar em contato com a superfície da polianilina possa provocar a redução de partes oxidadas de suas cadeias e conseqüentemente converter as mesmas ao seu estado isolante, provocando variação no sinal que pode ser identificado através de alterações nas propriedades redox da polianilina (LUBENTSOV *et al.*, 1991).

Sabe-se também que aditivos incorporados a matriz estrutural da polianilina, tais como, metais, óxidos metálicos e enzimas podem alterar as características elétricas da polianilina. Essa versatilidade tem cada vez mais tornado este polímero atraente para uma ampla gama de utilizações, incluindo o desenvolvimento de sensores inteligentes (SIMÕES *et al.*, 2004).

Neste capítulo será discutido, em um primeiro momento, toda etapa relativa a investigação e caracterização de um sistema capaz de revelar boa sensibilidade a presença do hidrogênio. Serão apresentados os perfis voltamétricos obtidos para cada sistema estudado, as alterações na morfologia do filme polimérico em decorrência do contra-íon e pH da solução eletrolítica, a influência dos ciclos de crescimento sobre as propriedades elétricas do polímero, bem como as contribuições da introdução de partículas metálicas dispersas na malha polimérica.

Posteriormente, serão discutidos os resultados referentes as técnicas analíticas de impedância eletroquímica e permeação de hidrogênio. Esse conjunto de experimentos foi importante para uma maior compreensão sobre a interação sofrida entre a polianilina-paládio-hidrogênio e também na determinação da real possibilidade de utilização deste sistema como matriz ativa em dispositivos de sensoriamento.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS

4.1.1 Voltamogramas Cíclicos

A platina é um metal altamente catalítico empregado em diferentes áreas da eletroquímica. Seus sítios ativos para transferência de elétrons requerem menor energia do que qualquer outro presente nos demais materiais, o que proporciona um transito eletrônico muitas vezes mais favorável e por isso sua aplicação como substrato é tão explorada (HAZZAZI *et al.*, 2004) .

O perfil voltamétrico da platina é bem conhecido e como se pode visualizar na Figura 29, apresenta regiões associadas às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (região Ia e Ib, respectivamente) e a redução do oxigênio e formação de PtO (região IIa e IIb) bem definidas e estáveis, ocorrendo sempre em faixas de potenciais bem características. A boa definição dessas regiões pode ser usada como um critério de limpeza da superfície do eletrodo e pureza do eletrólito (FERNANDES, 2008).

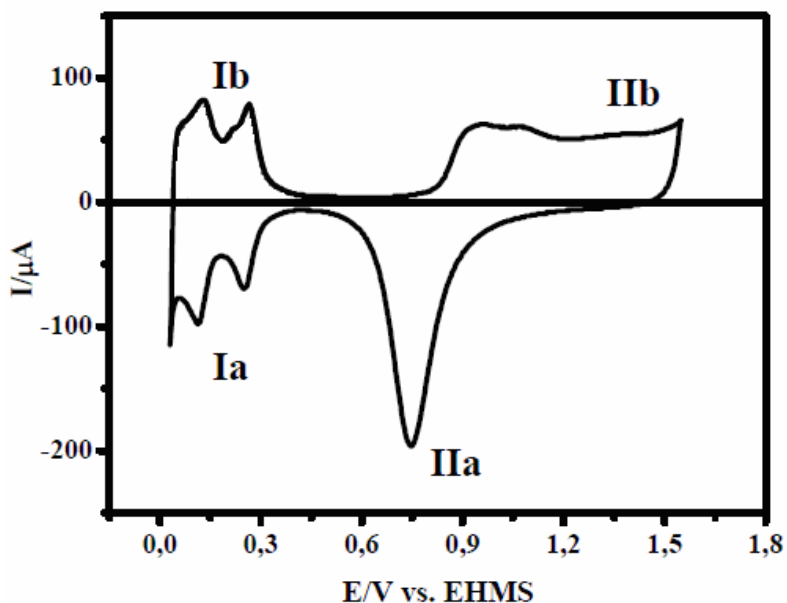


Figura 29 – Voltamograma obtido para a platina metálica em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. Intervalo de potenciais de 0,05 V a 1,5 V (FERNANDES, 2008).

Devido ao bom conhecimento das propriedades redox e catalíticas da platina, e principalmente, por essa já ter sido amplamente empregada em sínteses eletroquímicas de diversos polímeros condutores, este material foi adotado como substrato para obtenção dos filmes de polianilina.

O perfil voltamétrico da polianilina sintetizada sobre platina também apresenta regiões muito bem definidas e características. O primeiro par de picos redox do voltamograma apresentado na Figura 30 refere-se à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmemeraldina e esmeraldina (Ia). A primeira etapa de oxidação resulta, portanto, no polímero na forma parcialmente oxidada correspondente ao cátion radical polisemiquinônico, que consiste de estados condutores móveis, os polarons. Nessa situação, há inserção dos ânions no filme para balancear as cargas positivas criadas pela perda de elétrons.

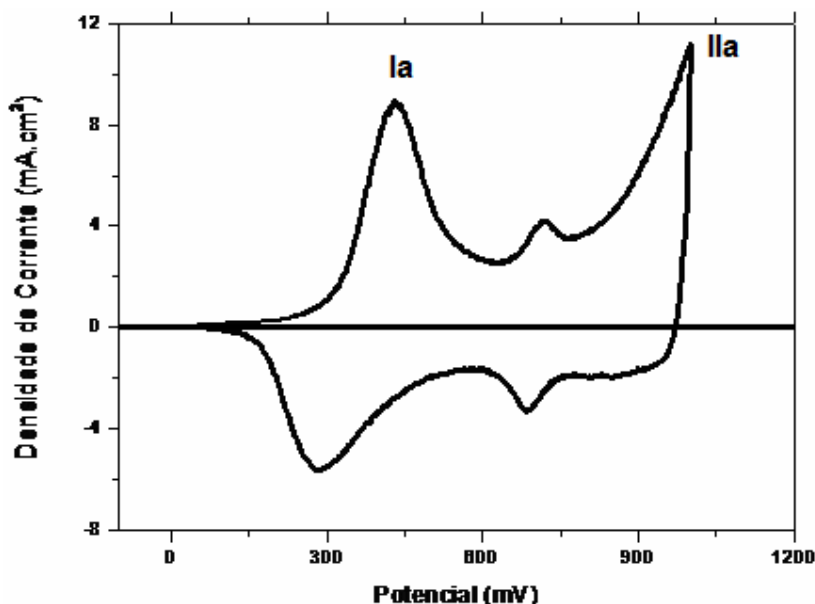


Figura 30 – Voltamograma típico da polianilina. Crescimento em ácido sulfúrico 0,5 mol. L⁻¹, 50 ciclos, intervalo de potenciais entre 0,05 V e 1,0 V_{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ (MOYA, 2006).

O outro par redox no potencial mais positivo está associado a interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (IIa). A polianilina se torna completamente oxidada, com grupos amina convertidos a imina. Estas reações

redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação, entre as formas completamente reduzida e oxidada da polianilina (BHADRAS *et al.*, 2009).

Como discutido em seções anteriores, vários são os fatores que influenciam nas propriedades redox e morfológicas dos filmes poliméricos sintetizados eletroquimicamente. Dentre estes fatores, a solução eletrolítica desempenha um papel importante principalmente no caso da polianilina que tem seu estado de oxidação dependente das espécies químicas presentes na solução (HUANG *et al.*, 2006). Além disso, os contra-íons permanecem na estrutura final do polímero, assim, dependendo do tamanho destes contra-íons, o filme obtido apresentará características distintas de porosidade, espessura e sítios ativos.

O pH da solução eletrolítica é outro parâmetro que influencia diretamente na condutividade elétrica e outras propriedades dos filmes (DESILVESTRO *et al.*, 1992). O aumento observado na condutividade está relacionada com a dopagem do polímero que conseqüentemente se torna superior em meios onde o pH é mais ácido.

Desta forma, para se obter filmes com grau de porosidade diferentes, e estudar a influência deste parâmetro sobre a sensibilidade dos filmes ao hidrogênio, duas soluções eletrolíticas foram utilizadas, uma composta por ácido sulfúrico e sulfato de sódio e outra por ácido canforsulfônico. Os voltamogramas obtidos após o crescimento da polianilina nestes dois meios eletródicos são mostrados nas Figuras 31 e 32.

A análise dos voltamogramas não permite a avaliação da diferença de porosidade apresentada entre os filmes sintetizados em ácido sulfúrico e ácido canforsulfônico. Esta discussão será abordada posteriormente na seção 4.1.5 que explorará as imagens obtidas por microscópica eletrônica de varreduras para ambos os filmes. No entanto, foi possível observar características interessantes nos perfis voltamétricos relacionadas principalmente às magnitudes das correntes anódicas e a definição dos pares redox.

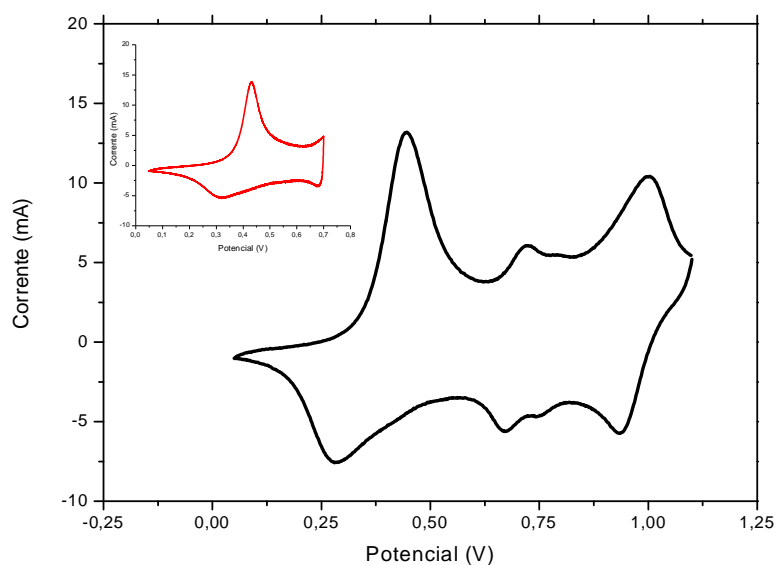


Figura 31 - Voltamograma da Polianilina sintetizada em meio eletrolítico composto por ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Crescimento até 50 ciclos em intervalo de potenciais de 0,05 a 1,1 V_{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

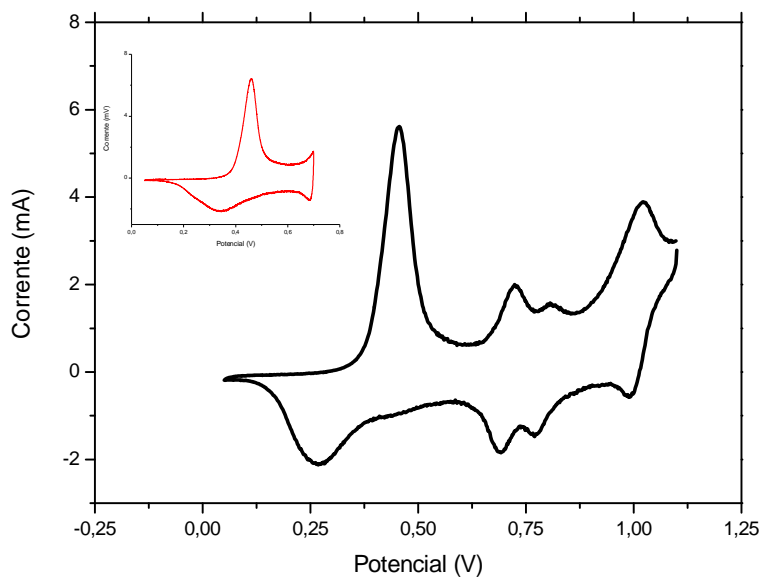


Figura 32 – Voltamograma da Polianilina sintetizada em meio eletrolítico composto por ácido canfórsulfônico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e anilina $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Crescimento até 50 ciclos em intervalo de potenciais de 0,05 a 1,1 V_{ERH} e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

A comparação realizada entre os dois perfis voltamétricos obtidos nas Figuras 31 e 32 revela uma grande superioridade de corrente de pico referente ao primeiro processo oxidativo para a polianilina sintetizada em presença de ácido sulfúrico, tendo como valor 27 mA.cm^{-2} , aproximadamente o dobro do valor obtido para o filme sintetizado em CSA que foi de 14 mA.cm^{-2} . Isso conseqüentemente encontra-se relacionado ao fato da etapa de nucleação da eletrodeposição da polianilina ser dependente tanto do pH e do contra-íon do dopante afetando significativamente o crescimento do polímero. Como o ânion sulfato apresenta um raio bastante inferior ao canforosulfonato e o pH da solução composta por ácido sulfúrico possui características mais ácidas, a nucleação do polímero se dá de forma mais acelerada. Ao contrário do que ocorre para a polianilina em CSA que demanda um número maior de ciclos de crescimento para obtenção e coalescência de núcleos, seguidos por um crescimento menos acelerado durante o início. A Figura 33 apresenta as curvas de crescimento obtidas para os filmes sintetizados, sob as mesmas condições voltamétricas, em solução eletrolítica de ácido sulfúrico e de CSA.

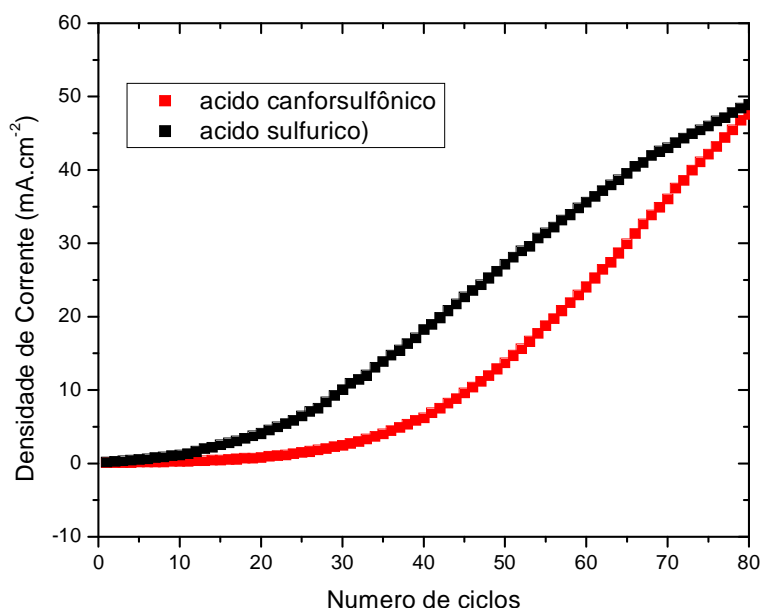


Figura 33 – Curvas de crescimento obtidas através da relação densidade de corrente do primeiro pico anódico versus número de ciclos para polianilina em solução de ácido sulfúrico e canforsulfônico.

Como esperado, nota-se que a curva representando a polianilina sintetizada em ácido sulfúrico começou a apresentar uma leve inclinação logo nos primeiros ciclos. A partir do vigésimo quinto ciclo o crescimento prosseguiu de forma linear passando a apresentar um certo declínio na velocidade de crescimento aproximadamente no septuagésimo ciclo. Esse declínio é resultado da formação de muitos subprodutos durante o crescimento, o qual pode ser responsável pelo início de processos degradativos das propriedades redox do polímero. Já a curva que apresenta o crescimento da polianilina em CSA permaneceu praticamente constante até os trinta primeiros ciclos e só a partir daí passou a apresentar uma inclinação mais pronunciada do que a visualizada para o caso anterior. Após serem completados os oitenta ciclos de crescimento foi possível observar que as correntes tenderam a se igualar, o que demonstra um crescimento sem tanta formação de subprodutos e um polímero com melhores propriedades redox para este último caso.

Após a caracterização dos filmes de polianilina, partiu-se para a análise do perfil voltamétrico obtido para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd. Cabe lembrar que o paládio foi eletrodepositado sobre os filmes de polianilina com o objetivo de se alcançar uma maior sensibilidade dos eletrodos ao hidrogênio.

Devido a dificuldade em se encontrar trabalhos na literatura relacionados a eletrodeposição de paládio sobre a polianilina, foi necessário primeiramente estudar o perfil voltamétrico deste metal sobre a platina, uma vez que este já se encontra bem explorado no meio científico.

De forma objetiva, como mostra a Figura 34, as principais características da voltametria cíclica para a platina recoberta por paládio referem-se ao primeiro pico, que aparece próximo a $0,2 V_{ERH}$, correspondente a adsorção/dessorção de H acompanhada da dessorção/adsorção do ânion da monocamada incompleta de paládio. E ao segundo pico por volta de $0,29 V_{ERH}$, também correspondente a dessorção/adsorção do H e simultaneamente a adsorção/dessorção do ânion, mas relacionado ao pequeno número de ilhas de paládio formadas no topo da primeira camada de paládio. Outra característica muito importante observada neste perfil voltamétrico, específico para a eletrodeposição do paládio sobre uma platina monocristalina com orientação (100), é a ausência de corrente na faixa de potencial entre $0,3$ e $0,45 V_{ERH}$, típica da ocorrência de dessorção/adsorção de H sobre

átomos da platina, o que indica um completo recobrimento desta superfície por átomos de paládio. Apenas filmes espessos de paládio não apresentam estas correntes, uma vez que a formação de uma segunda ou demais camadas de paládio podem ter início antes da conclusão da primeira camada e resultar na formação de várias ilhas.

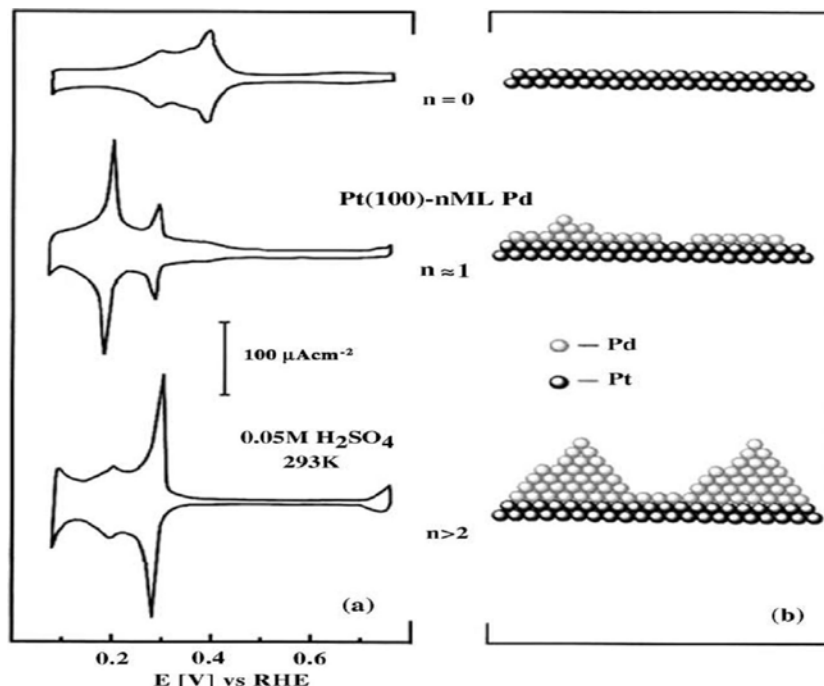


Figura 34 - Ilustração esquemática da possível evolução das camadas de paládio eletrodepositadas sobre platina (BALL *et al*, 2003).

O perfil voltamétrico obtido experimentalmente para o paládio eletrodepositado sobre a platina, neste caso policristalina, apresentou características semelhantes ao encontrado na literatura, onde também pode-se observar a ausência dos picos característicos da adsorção/dessorção do H sobre os átomos de platina (faixa de potencial entre $0,05 V_{ERH}$ e $0,3 V_{ERH}$) o que, como já discutido, representa a cobertura completa da superfície do material utilizado como substrato. A magnitude das correntes de pico obtidas em torno de $2,5 V_{ERH}$ também confirma a presença de grandes quantidades de paládio eletrodepositado, essas observações refletem em uma boa metodologia adotada para a realização da

eletrodeposição desse metal sobre a polianilina. A Figura 35 apresenta o perfil voltamétrico obtido experimentalmente para a platina recoberta com paládio eletrodepositado.

A caracterização do voltamograma obtido para o sistema Pt-PAni-Pd requereu um pouco mais de cuidado, uma vez que, nenhum estudo semelhante foi encontrado na literatura até o presente momento. Contudo, a análise feita anteriormente para os sistemas Pt-PAni e Pt-Pd contribuíram para a explicação dos fenômenos observados. Picos característicos tanto da polianilina (em potenciais próximos a $0,4 V_{ERH}$) como do paládio (faixa entre $0,05 V$ e $0,25 V_{ERH}$) puderam ser evidenciados, como mostra a Figura 36.

As correntes obtidas, no intervalo de potenciais compreendido entre $0,05$ e $0,3 V_{ERH}$, para o sistema onde o paládio foi eletrodepositado sobre a polianilina se mostraram próximas às obtidas para o sistema composto por paládio-platina. Sendo esse último, um material caracterizado como altamente catalítico, conclui-se que para esse caso específico, a polianilina se mostra um substrato com boa atividade.

Já o pico da polianilina em torno de $0,45 V_{ERH}$ não pode ser observado com tanta clareza devido a ampla faixa de corrente apresentada pelo paládio, porém, o fato deste pico não ter sido completamente sobreposto pelo pico atribuído ao paládio é um forte indicativo de que a superfície da polianilina não foi totalmente recoberta por este metal, o que se obteve foram vários aglomerados de átomos de paládio distribuídos pela superfície e com tamanhos diferentes, como será possível verificar posteriormente com a análise das microscopias.

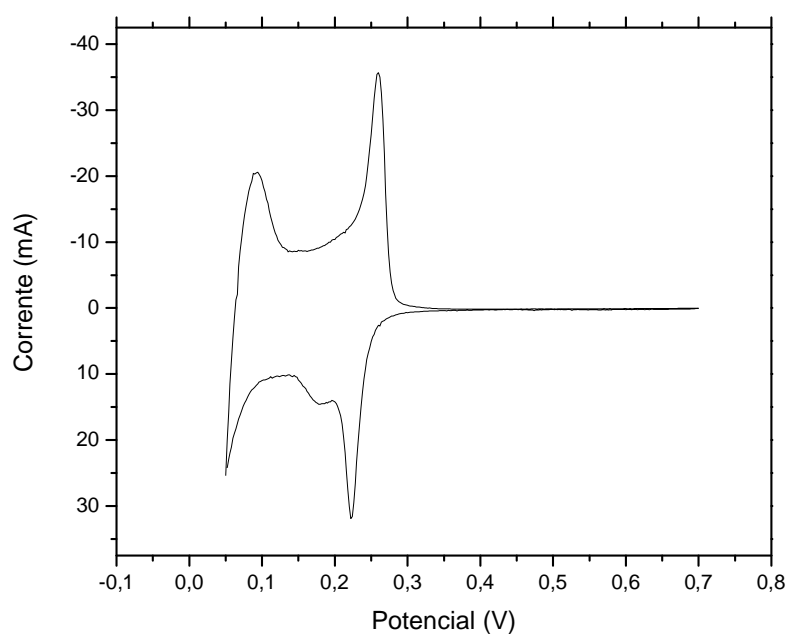


Figura 35 – Voltamograma obtido após a eletrodeposição de paládio sobre a superfície da platina.

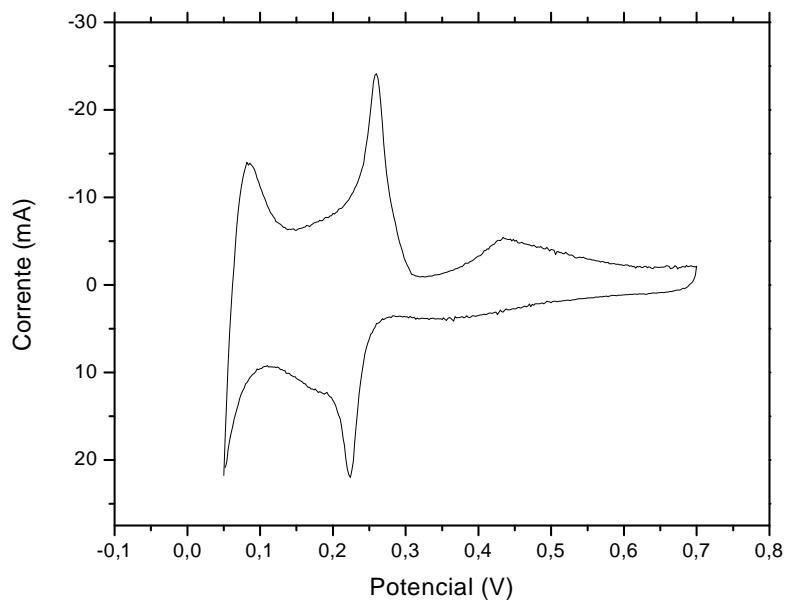


Figura 36 – Voltamograma obtido para o paládio eletrodepositado sobre a superfície da polianilina crescida até 50 ciclos em solução contendo ácido sulfúrico.

4.1.2 Influencia da espessura sobre a sensibilidade da polianilina ao hidrogênio

Além da solução eletrolítica, já discutida, o número de ciclos de crescimento, a velocidade de varredura e o intervalo de potenciais também são determinantes sobre as propriedades redox apresentadas pelo filme polimérico. Por meio de vários estudos já consagrados a respeito de polímeros condutores é possível pré estabelecer as condições de síntese que fornecerão melhores espécies poliméricas para uma determinada aplicação (MATTOSO, 1996; MOTHEO *et al*, 1998; MACDIARMID, 2002).

Desta forma, buscando-se avaliar a influência da espessura dos filmes de polianilina sobre a sensibilidade destes ao hidrogênio, três condições foram testadas tendo como variável apenas o número de ciclos de crescimento. Esta variação foi capaz de proporcionar a análise desde filmes bem finos, constituídos por camadas mono ou bimoleculares, até filmes com cadeias longas e complexas onde se verificam com maior nitidez a abundância de subprodutos.

Na seqüência, cada eletrodo, apresentando uma espessura de filme polimérico diferente, foi submetido a medidas de potencial de circuito aberto (PCA). Desta forma, pode-se conhecer, em um primeiro momento, o potencial de equilíbrio inerente a cada eletrodo. Posteriormente, uma perturbação foi aplicada ao sistema através da realização dos carregamentos de hidrogênio e as alterações de comportamento, ou seja, variações no potencial de equilíbrio foram analisadas.

O potencial para o carregamento de hidrogênio foi escolhido após realização de um estudo, descrito na seção 3.5.3 onde se buscou estabelecer o melhor potencial para evolução de hidrogênio. O resultado deste ensaio revelou que em potenciais catódicos acima de 0,1 V_{ERH} praticamente não foi observado nenhum desprendimento de gás e que, por outro lado, em potenciais mais baixos, a evolução de hidrogênio tornou-se turbulenta, projetando um possível comprometimento dos resultados, uma vez que, conseqüências da ação mecânica do desprendimento do gás, como por exemplo, o rompimento do material e/ou seu descolamento do substrato poderiam ocorrer. As Figuras 37 e 38 apresentam as curvas obtidas nos ensaios de PCA para a polianilina crescida até 20 ciclos em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico e ácido CSA respectivamente.

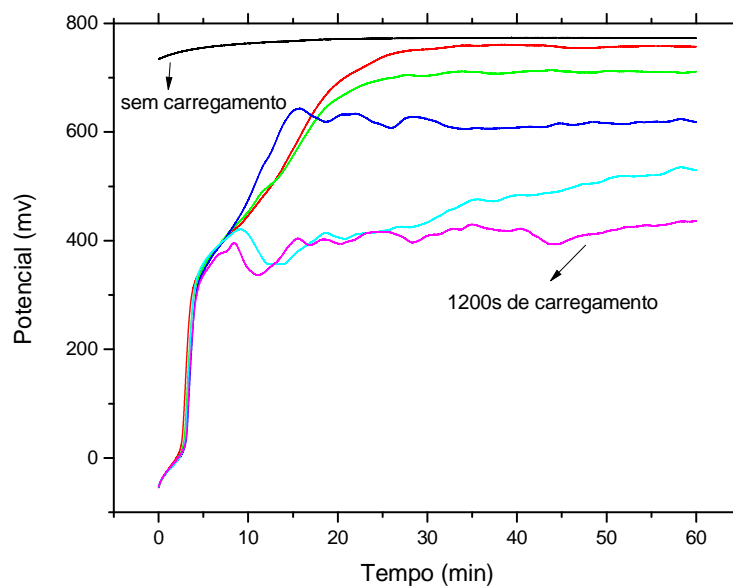


Figura 37 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 20 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Os tempos de carregamentos de hidrogênio empregados foram: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

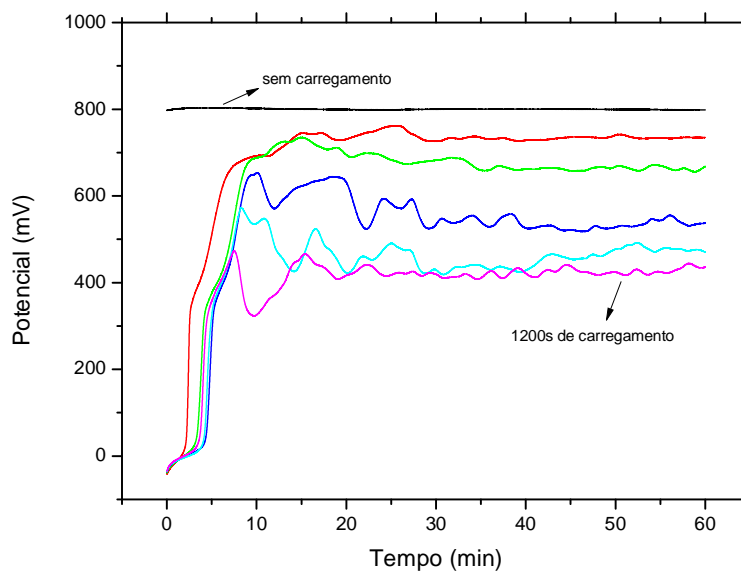


Figura 38 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 20 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os tempos de carregamento foram os mesmos observados no caso anterior.

Uma primeira análise das curvas obtidas para o polímero crescido até 20 ciclos revelou que tanto o potencial de equilíbrio, como a curva de máxima variação de potencial alcançada após o último carregamento de hidrogênio apresentaram perfis semelhantes em ambos os eletrodos. Este fato se confirma com maior segurança quando se observa os valores que se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos.

Tempo de carregamento (s)	PAni (ácido sulfúrico)		PAni (CSA)	
	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)
0	784,00	-	791,00	-
120	757,25	26,75	734,94	56,06
300	711,13	72,87	668,19	122,81
600	618,50	165,50	537,50	253,50
900	529,75	254,25	470,44	320,56
1200	436,00	348,00	436,00	355,00

O potencial de equilíbrio do eletrodo (PAni em CSA) sofreu um acréscimo de apenas 7 mV com relação ao outro eletrodo e para o último tempo de carregamento os eletrodos apresentaram o mesmo potencial de 436 mV, resultando em uma variação total do potencial de equilíbrio em torno de 350 mV para ambos. Preliminarmente, estas observações retratam uma importante característica da interação hidrogênio-polímero, ou seja, soluções de crescimento diferentes e conseqüentemente morfologias de filmes distintas parecem não afetarem na sensibilidade do sistema ao hidrogênio.

A seguir estão apresentadas as Figuras 39 e 40 referentes aos gráficos obtidos para os eletrodos onde a polianilina foi sintetizada até 50 ciclos. Este novo conjunto de curvas revelou uma mesma tendência com relação as soluções de síntese, ou seja, os eletrodos, independente de possuírem filmes poliméricos com características morfológicas diferentes, apresentaram comportamento semelhante em todos os tempos de carregamento a que ficaram expostos.

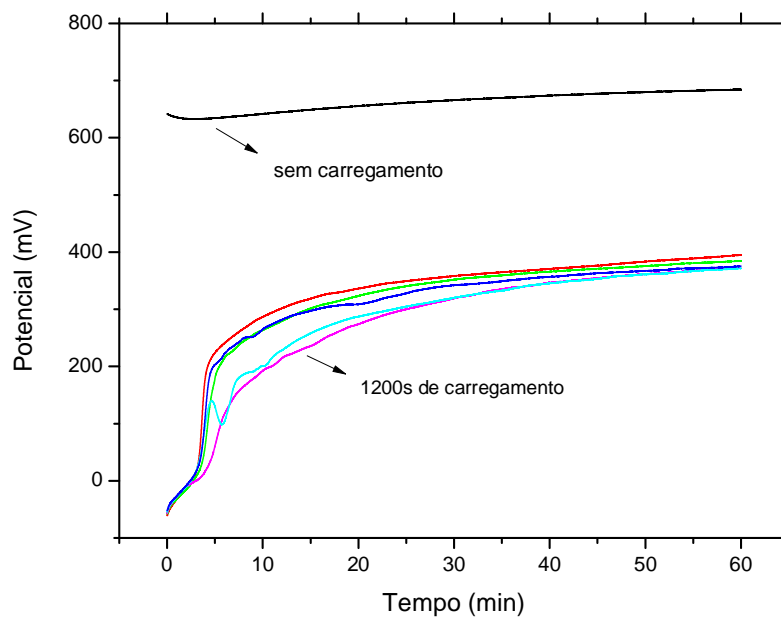


Figura 39 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 50 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Os tempos de carregamentos empregados foram: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

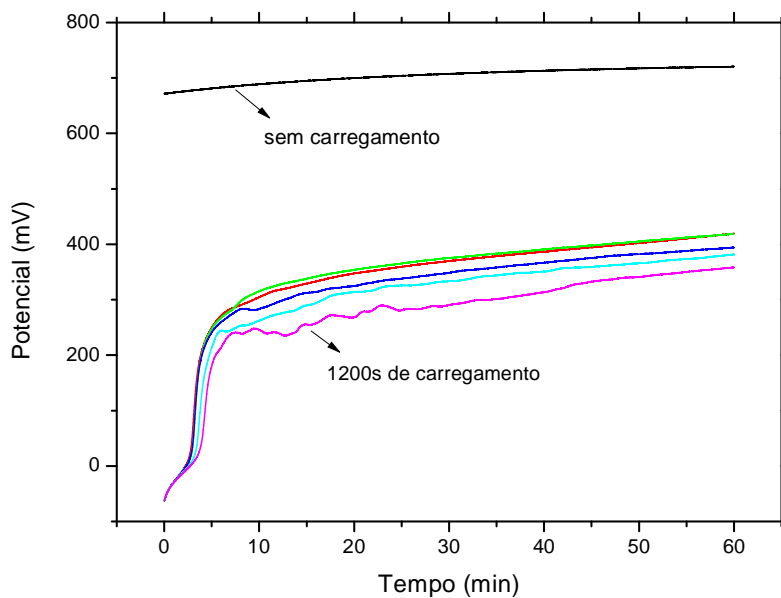


Figura 40 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 50 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os tempos de carregamento empregados foram os mesmos que o caso anterior.

Também foi possível observar que o potencial de equilíbrio sofreu uma variação mais pronunciada após o primeiro ciclo de carregamento e posteriormente se manteve praticamente inalterado para os demais carregamentos. Segundo os valores que se encontram na Tabela 8 a variação sofrida entre o primeiro e o último ciclo de carregamento foi de apenas 24,13 mV para o eletrodo (PAni em ácido sulfúrico) e 39,43 mV para o eletrodo (PAni em CSA), caracterizando quase que uma sobreposição das curvas principalmente para o primeiro caso.

O mesmo comportamento não foi visualizado nos gráficos obtidos para a polianilina sintetizada até 20 ciclos. Nota-se que neste caso, cada tempo de carregamento provocou uma alteração mais significativa no potencial o que indica uma maior seletividade do sistema.

Tabela 8 - Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos com PAni sintetizada até 50 ciclos.

Tempo de carregamento (s)	PAni (ácido sulfúrico)		PAni (CSA)	
	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)
0	698,32	-	715,69	-
120	395,25	289,07	407,50	308,19
300	384,32	300,00	403,88	316,81
600	372,32	312,00	394,19	326,50
900	371,38	312,94	381,57	339,12
1200	371,12	313,20	368,07	347,62

Para verificar se as diferenças de comportamento com relação aos tempos de carregamento de hidrogênio apresentadas pelos filmes, sintetizados até 20 e 50 ciclos, foram devido à espessura, um novo filme foi sintetizado até 80 ciclos. Os gráficos contidos nas Figuras 41 e 42 retratam os perfis e a Tabela 9 os valores extraídos das curvas obtidas para a polianilina crescida até 80 ciclos em ambos os meios eletródicos.

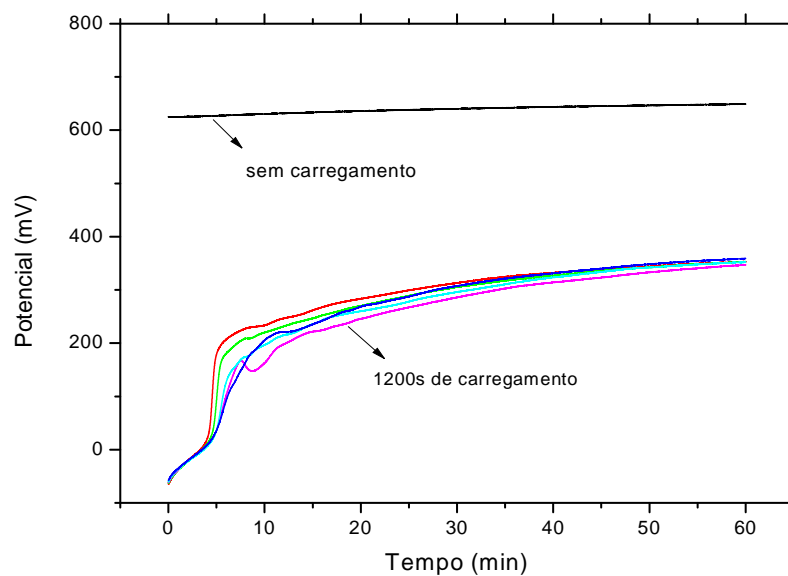


Figura 41 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 80 ciclos em solução de ácido sulfúrico. Carregamentos com hidrogênio de: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

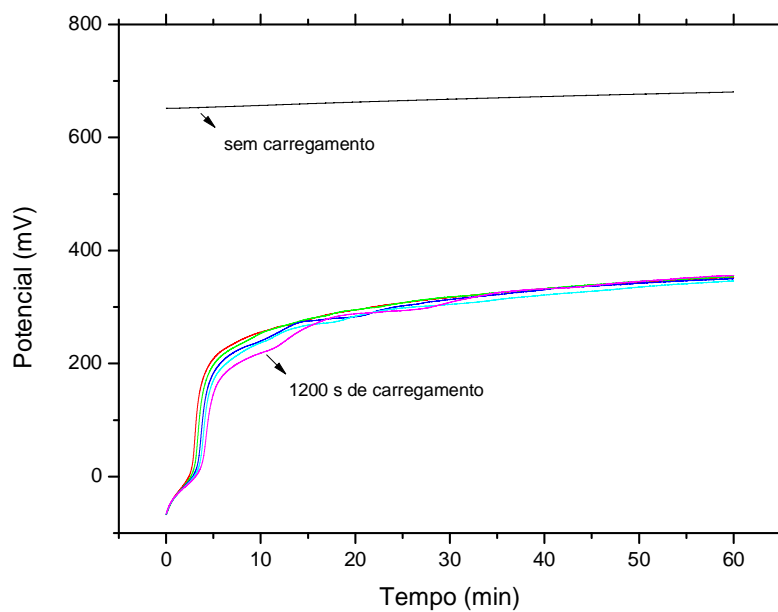


Figura 42 – Gráfico de PCA's para PANi crescida até 80 ciclos em solução de ácido canforsulfônico. Os mesmos tempos de carregamento foram adotados.

Tabela 9 – Valores dos potenciais de equilíbrio e suas variações após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos onde a PAni foi sintetizada até 80 ciclos.

Tempo de carregamento (s)	PAni (ácido sulfúrico)		PAni (CSA)	
	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)
0	635,63	-	656,75	-
120	273,63	362,00	299,57	357,18
300	270,19	365,44	295,50	361,25
600	266,44	369,19	292,90	363,85
900	264,30	371,33	290,20	366,55
1200	267,57	368,06	287,18	369,57

Antes da análise da influência da espessura dos filmes sobre o comportamento de cada eletrodo com relação ao hidrogênio foi preciso concluir o que já havia ficado implícito anteriormente, ou seja, em nenhum dos casos analisados, a diferença de morfologia entre os filmes provocou alterações significativas nos resultados, uma vez que, também nos gráficos obtidos para o filme crescido até 80 ciclos, os perfis das curvas permaneceram bem semelhantes, independente das soluções utilizadas em suas sínteses.

Com relação às variações das curvas após os tempos de carregamento, o comportamento apresentado pelos filmes crescidos até 50 ciclos se repetiu, ou seja, os potenciais de equilíbrio obtidos para os filmes sintetizados até 80 ciclos também sofreram alterações após o primeiro tempo de carregamento, mas na sequência, para os demais tempos de carregamento os potenciais praticamente não variaram como mostra a Tabela 9.

Assim, também, a conclusão que se chegou sobre os experimentos associados à influência dos ciclos de crescimento do filme polimérico com relação aos tempos de carregamento de hidrogênio foi de que a sensibilidade de uma matriz sensora a base de polianilina, no intervalo estudado, é independente da espessura. Esse efeito pode ser resultado da predominância de fenômenos superficiais, ou seja, a interação do hidrogênio com a polianilina deve estar ocorrendo apenas nos sítios ativos que se encontram principalmente na superfície do filme e não no interior da malha polimérica. O que explica o fato da morfologia do filme não ter maiores consequências sobre os resultados.

O fato dos filmes sintetizados até 20 ciclos terem se comportado de forma um pouco diferente dos demais, apresentando uma maior seletividade aos tempos de carregamento, é explicado pela ausência de uma cobertura total do substrato pelas cadeias poliméricas formadas. O hidrogênio, neste caso, não está interagindo preferencialmente com os sítios ativos mais externos do polímero, mas também com frações volumétricas mais internas, podendo chegar até a superfície do metal de base, já que nesse estágio de crescimento o polímero encontra-se imerso em uma elevada quantidade de solvente.

Filmes muito espessos como os crescidos até 80 ciclos não geram resultados satisfatórios, pois quanto maior a espessura maior a quantidade de material formado, mais irregular será a morfologia do polímero e também existirão mais defeitos estruturais como ligações quebradas, reticulação intercadeia ou acoplamento do tipo cauda-cauda ou cabeça-cabeça entre as unidades monoméricas. Fatores que diminuem o comprimento de conjugação da cadeia polimérica ocasionando menor condutividade do material.

Os filmes crescidos até 50 ciclos mostraram-se mais adequados para os estudos eletroquímicos, uma vez que, encontram-se firmemente ligados a superfície da platina, não apresentando anomalias ligadas àqueles muito espessos (muitos ciclos) e, ao mesmo tempo, não conserva a fragilidade dos filmes finos. Conseqüentemente foram adotados na realização dos próximos experimentos.

4.1.3 Influencia do paládio na sensibilidade da polianilina ao hidrogênio

Como pode ser observado no estudo realizado anteriormente, os resultados apontaram uma baixa sensibilidade da polianilina pura frente ao hidrogênio. Diante deste fato, procurou-se introduzir a metodologia do princípio da ação combinada, associando à polianilina outros materiais com a finalidade de se obter um material compósito com propriedades melhoradas. Isso já vem sendo explorado a algum tempo por vários pesquisadores. (LI *et al.*, 2000; MATSUGUCHI *et al.*, 2002; CHABUSKSWAR *et al.*, 2001).

Materiais compósitos, formados por metais e polímeros condutores têm apresentado grande aplicabilidade em diversas áreas de interesse tecnológico e

científico, como por exemplo, em catálise heterogênea, meio ambiente, microeletrônica e magnetismo. Estes materiais apresentam também um forte apelo na área de nanotecnologia, pois através do método eletroquímico de síntese, pode-se obter de forma não muito complicada, nanopartículas metálicas inseridas em filmes finos de polímeros condutores (AMAYA, 2007).

Basicamente, a síntese de nanopartículas metálicas sobre substrato polimérico envolve duas etapas: na primeira, se tem a formação de complexos de íons metálicos com o polímero e conseqüentemente na segunda etapa, ocorre a agregação das espécies metálicas em complexos de coordenação. Posteriormente o metal sofre redução sobre a superfície polimérica e se mantém depositado sobre a mesma.

Neste contexto, após a investigação de alguns estudos, optou-se por inserir à polianilina partículas de paládio através do processo de eletrodeposição. Este metal foi escolhido, pois, como é de conhecimento geral e presente na literatura fundamental dedicada a ciência dos materiais, o paládio, absorve, com facilidade, quantidades apreciáveis de hidrogênio. O gás se difunde pelos interstícios cristalinos do metal na forma atômica, constituindo um sistema que pode ser interpretado como uma solução verdadeira (TABIB-AZAR *et al.*, 2005).

Os resultados de PCA obtidos para o eletrodo contendo paládio eletrodepositado sobre polianilina sintetizada em ácido sulfúrico e ácido canforsulfônico encontram-se apresentados nas Figura 43 e 44 respectivamente.

Analisando primeiramente os potenciais de equilíbrio obtidos neste novo conjunto de experimentos com relação aos obtidos anteriormente para filmes puros de polianilina, pode-se verificar que a incorporação de partículas metálicas na malha polimérica não causou alterações significativas nesse parâmetro. Como mostra a Tabela 10, os valores encontrados foram de 709 e 714 mV e no anterior, onde a polianilina também foi sintetizada até 50 ciclos, os valores foram de 698 e 720 mV.

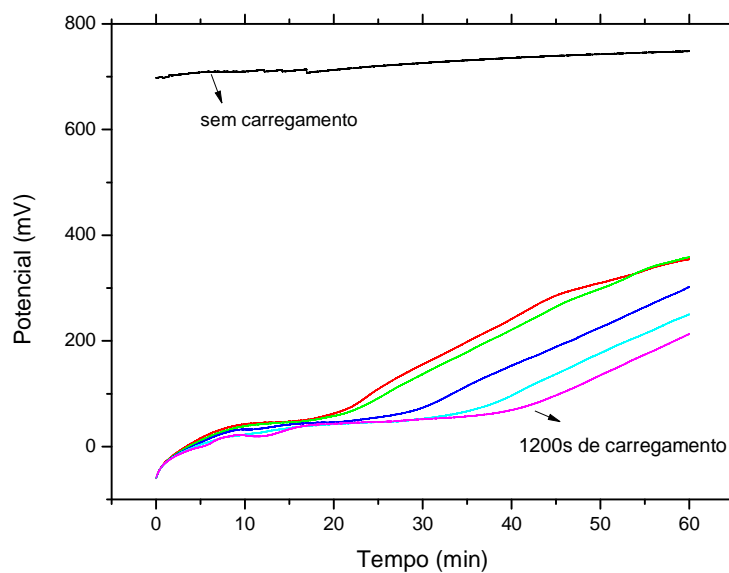


Figura 43 - Gráfico de PCA's para PANi crescida até 50 ciclos em solução de ácido sulfúrico com paládio eletrodepositado. Tempos de carregamentos: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

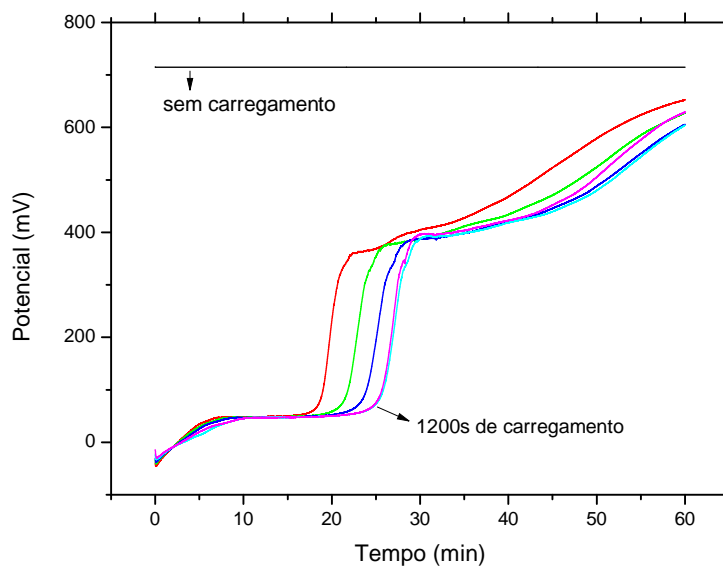


Figura 44 - Gráfico de PCA's para PANi crescida até 50 ciclos em solução de ácido canforsulfônico, com paládio eletrodepositado. Tempos de carregamentos: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

Contrariamente ao que foi observado para o potencial de equilíbrio, as curvas obtidas após os tempos de carregamento de hidrogênio apresentaram uma boa variação no potencial. O gráfico da Figura 43, onde o paládio foi eletrodepositado sobre a polianilina sintetizada em solução eletrolítica de ácido sulfúrico apresentou uma brusca queda do potencial logo após a primeira exposição ao hidrogênio chegando a atingir um potencial bem próximo a zero nos minutos iniciais da varredura.

Também foi observado que após aproximadamente 20 minutos de varredura, as curvas começaram a sofrer uma inclinação ascendente mostrando uma tendência dos potenciais a voltarem para seu estado de equilíbrio. Quanto maior o tempo de evolução de hidrogênio maior o tempo gasto para que essa tendência fosse visualizada.

Resultados ainda mais promissores foram obtidos no gráfico da Figura 44, onde o paládio foi eletrodepositado sobre polianilina sintetizada em CSA. Nota-se, novamente, que as curvas após os carregamentos também atingiram potenciais bem próximos a zero, mas de modo particular, essas tenderam a atingir o potencial de equilíbrio com muito mais celeridade do que o caso anterior.

Essas observações levam a concluir que as partículas de paládio dispersas sobre o filme polimérico têm grande influência na interação dos eletrodos com o hidrogênio, uma vez que estes se mostraram mais sensíveis, respondendo de maneira imediata à presença do hidrogênio e apresentando alta reversibilidade. Outro fato observado parece se opor ao que foi relatado para os ensaios feitos com a polianilina pura. Não apenas as partículas de paládio influenciaram nos resultados como também a morfologia do filme. Ou seja, é possível que filmes poliméricos apresentando maior porosidade consigam armazenar quantidades superiores de paládio, levando a um melhor desempenho dos sistemas.

Tabela 10 – Valores dos potenciais de equilíbrio e dos potenciais após os carregamentos de hidrogênio para ambos os eletrodos com polianilina sintetizada até 50 ciclos.

Tempo de carregamento (s)	Pt-PAni-Pd				Pt-PAni-Pd			
	Ácido Sulfúrico				Ácido Canforsulfônico			
	10 minutos		60 minutos		10 minutos		60 minutos	
	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)	E(mV)	ΔE (mV)
0	709,88	-	748,38	-	714,80	-	714,53	-
120	42,44	667,44	354,50	393,88	48,07	666,73	652,63	61,90
300	38,75	671,13	358,82	389,56	47,25	667,55	627,75	86,78
600	32,25	677,63	302,32	446,06	47,19	667,61	605,82	108,71
900	22,57	687,31	250,13	498,25	45,19	669,61	604,07	110,46
1200	21,00	688,88	213,57	534,81	45,01	669,79	628,94	85,59

4.1.4 Influência da polianilina

Para avaliar a influência da polianilina sobre o sistema, foi montado um novo conjunto de experimentos, constituído apenas por paládio eletrodepositado sobre a platina. Os resultados das medidas de PCA aparecem na Figura 45.

Comparando os resultados obtidos para o eletrodo contendo paládio eletrodepositado sobre a platina com o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd, observou-se que a variação no potencial encontrada para o primeiro caso se mostrou muito inferior ao apresentado por aquele onde a polianilina estava presente. O que comprova a positiva influência do filme polimérico, provavelmente atuando como uma malha porosa capaz de acumular quantidades superiores de paládio em relação à superfície da platina lisa recoberta com este mesmo metal. Tendo então como consequência a exposição de maior área efetivamente ativa para interação com o hidrogênio.

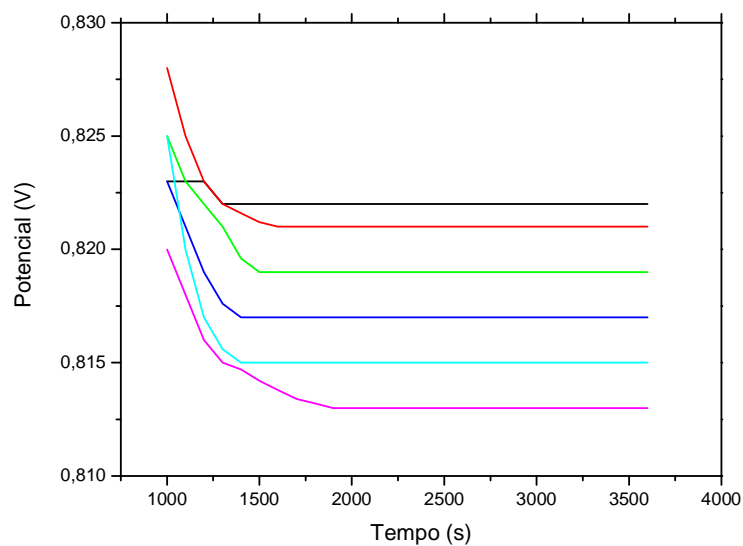


Figura 45 – Curvas de PCA para paládio eletrodepositado sobre platina com duração de 3600s. Tempos de carregamentos iguais a: (-) 120s, (-) 300s, (-) 600s, (-) 900s e (-) 1200s.

Um arranjo experimental semelhante foi realizado também com platina metálica pura. O resultado encontra-se apresentado na Figura 46.

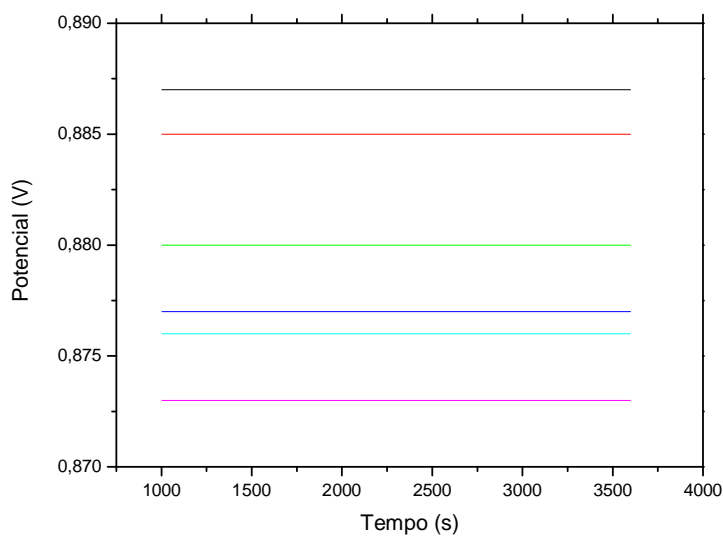


Figura 46 – Curvas de PCA's para platina metálica com duração de 3600s, para os tempos de carregamento já descritos anteriormente.

Pode-se observar que as interações físico-químicas que ocorrem entre o hidrogênio e o substrato platina são pouco relevantes quanto ao potencial eletroquímico, uma vez que o deslocamento em relação ao equilíbrio é inferior a 15 mV. Esse fato se encontra de acordo com outras discussões verificadas na literatura onde é relatado que a platina não é capaz de armazenar hidrogênio em sua estrutura metálica devido ao seu grau de empacotamento (DALL'ANTONIA *et al.*, 1999; CIOLA, 1981).

4.1.5 Análises Microscópicas

Apresenta-se a seguir as imagens referentes as eletromicrografias dos eletrodos modificados: Pt-PAni e Pt-PAni-Pd, sendo efetuado a seguir alguns comentários analíticos. Visualizando primeiramente os eletrodos compostos apenas por polímero eletrodepositado sobre a platina, foi possível observar sensíveis variações morfológicas entre a polianilina sintetizada em ácido sulfúrico e em CSA.

Na Figura 47 encontra-se um conjunto de imagens relativas as magnificações de 250 e 2500 vezes para uma observação menos pormenorizada, que contém uma fração mais significativa das amostras. Já nas magnificações de 5000 e 10000 vezes um detalhamento maior destas imagens pode ser observado, revelando particularidades da morfologia de superfície.

Segundo alguns modelos propostos para o crescimento eletroquímico de filmes poliméricos, nos primeiros estágios, ocorre um processo de nucleação e crescimento; o sistema evolui até a formação de uma camada mais compacta a partir da qual começa a se depositar um filme mais disperso e solvatado. Esses modelos associados a teoria dos meios efetivos e dados elipsométricos mostram que as propriedades morfológicas do material polimérico são bastante dependentes dos meios eletrolíticos a que estão submetidos (CRUZ e TICIANELLI, 1997).

Isso encontra-se de acordo com o que foi observado nas imagens obtidas para os dois filmes de polianilina sintetizados em meios eletrolíticos distintos. O filme formado a partir da solução contendo monômero disperso em ácido sulfúrico apresentou-se bem mais irregular, bastante poroso, mas com presença de poros grandes mal distribuídos e cadeias com aspecto de enovelamento irregularmente

dispersos. Já o filme obtido para polianilina sintetizada em solução eletrolítica contendo CSA mostrou-se mais homogêneo, com aspecto digitiforme entrecruzado de cadeias bem distribuídos e poros mais regularmente dispersos.

Essas observações se explicam, primeiramente, pelo fato das soluções de crescimento do polímero apresentarem pH's diferentes. Como já discutido anteriormente, filmes poliméricos sintetizados em condições de pH mais ácidos crescem mais e de forma mais rápida. Isso ocorre em consequência a uma maior quantidade de anilina protonada em condições de reagir. Dessa forma, o crescimento do filme em ácido sulfúrico, até um determinado número de ciclos, foi favorecido em relação ao crescimento em CSA.

Outro fator determinante no estudo da morfologia refere-se ao tamanho do ânion presente na solução de síntese, uma vez que, quanto maior o seu raio, menor sua mobilidade pelo interior da malha. Conseqüentemente, a entrada e saída do ânion é dificultada durante o processo redox e muitos acabam retidos ou não conseguindo penetrar. Esse efeito resulta na formação de um filme menos denso e com maior porosidade.

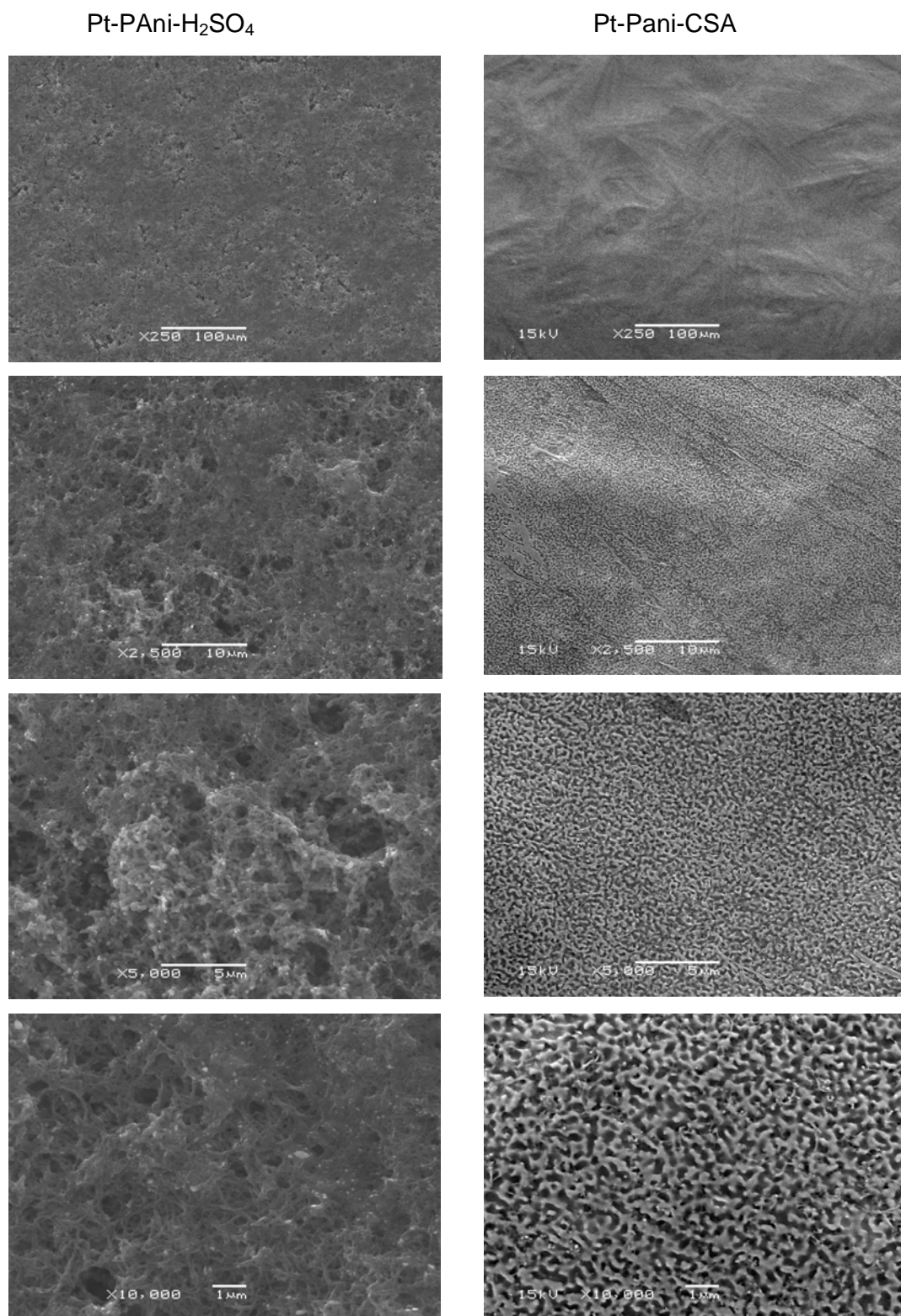


Figura 47 – Micrografias de MEV para os eletrodos compostos apenas por PAni crescida em ácido sulfúrico e em CSA.

Na Figura 48 estão apresentadas as imagens obtidas para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd, em ácido sulfúrico e CSA. As mesmas magnificações visualizadas anteriormente estão presentes.

Dois aspectos importantes, claramente visíveis nas imagens, relacionam-se a maior concentração de aglomerados de átomos de paládio, bem como, a superioridade do tamanho dos núcleos, observado principalmente nas imagens de maior ampliação, para o eletrodo onde a polianilina foi sintetizada em CSA. Esses fatos conduziram a uma investigação mais quantitativa sobre as reais concentrações de paládio presentes em toda fração volumétrica dos eletrodos. Com esse propósito foram efetuados ensaios baseados na técnica de espectrometria de absorção atômica de chama.

A massa de paládio encontrada para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd em CSA foi de 0,1392 mg, valor este, próximo ao dobro do obtido para o eletrodo Pt-PAni-Pd em ácido sulfúrico, no qual achou-se 0,0627 mg deste mesmo elemento. Esses resultados não só confirmaram as observações extraídas das microscopias, como levaram a uma indagação ainda mais interessante sobre as características distintas dos substratos poliméricos onde o paládio foi eletrodepositado.

Como já discutido anteriormente, o filme polimérico sintetizado em solução contendo ácido sulfúrico, em condições iguais ao obtido em meio de CSA, apresenta carga eletroativa superior ao outro mencionado. Nota-se pela Figura 49, onde se tem a evolução da carga em função do número de ciclos, que a diferença é cerca de duas vezes maior para o eletrodo crescido em ácido sulfúrico.

Levando em consideração que a carga eletroativa está diretamente relacionada a quantidade de sítios ativos presente no polímero (HILLMAN e MOHAMOUD, 2006), era de se esperar que concentrações maiores de paládio se depositasse sobre o filme sintetizado em presença de ácido sulfúrico, fato que não foi verificado após a realização dos ensaios. Muito provavelmente este comportamento reflete na capacidade da malha polimérica de maior homogeneidade e porosidade apresentar uma carga eletroativa melhor distribuída, com sítios ativos disponíveis de fácil acesso. Desta forma, a transferência de elétrons entre as cadeias e os átomos de paládio pode ocorrer de forma mais efetiva, formando ilhas de nucleação em maior número e volume, distribuídas por toda a superfície do eletrodo.

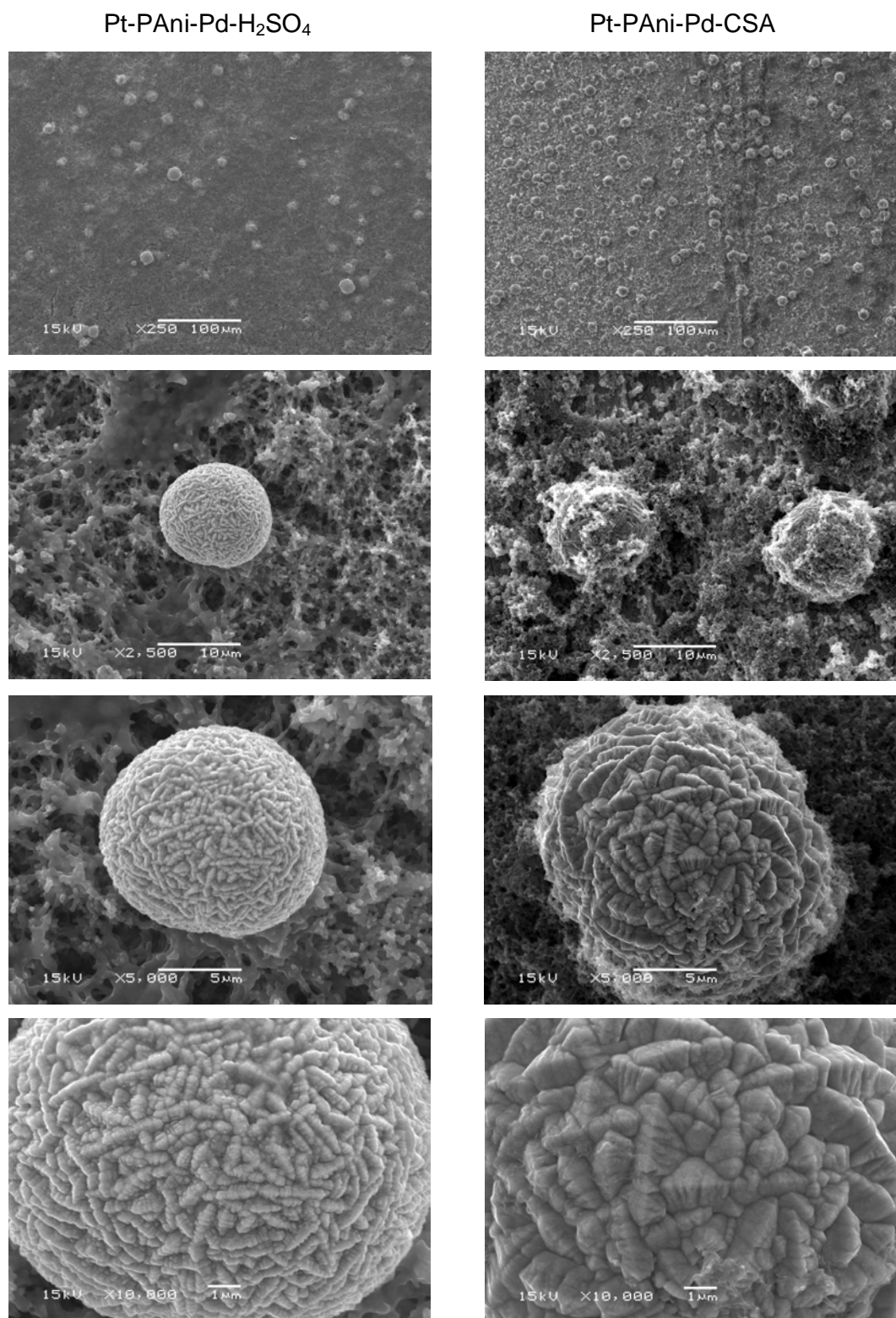


Figura 48 – Micrografias de MEV para os eletrodos compostos por PAni e Pd em ácido sulfúrico e CSA.

Contrariamente, para o caso do filme sintetizado em ácido sulfúrico, os sítios ativos encontram-se em maior número localizados em regiões de enovelamento das cadeias, dificultando estericamente, que os átomos de paládio reduzam e precipitem sobre estes sítios.

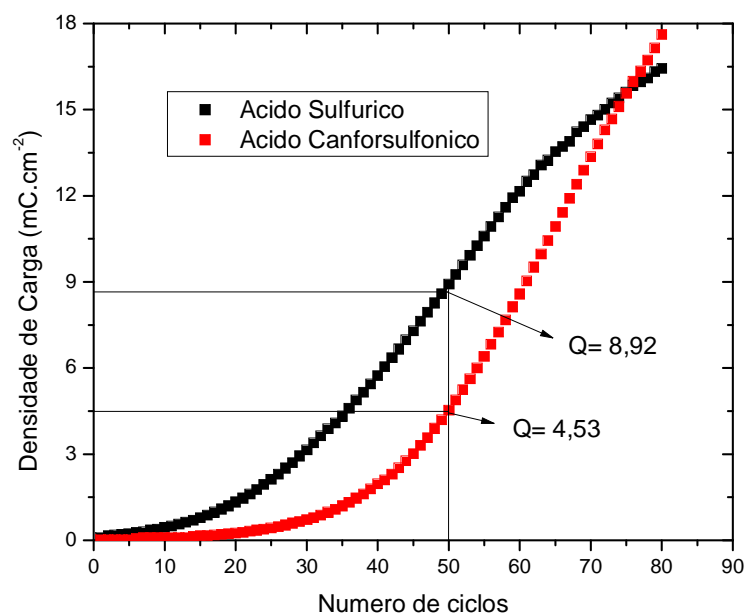


Figura 49- Curvas de crescimento das cargas eletroativas extraídas dos voltamogramas de crescimento da PAni sintetizada em solução de ácido sulfúrico e CSA.

Simultaneamente à obtenção das microscopias foram realizadas medidas de EDS com o objetivo de se obter maiores informações sobre a composição superficial das amostras. As Figuras 50 e 51 mostram os espectros obtidos para a superfície dos eletrodos onde o paládio foi eletrodepositado sobre a polianilina crescida em ácido sulfúrico e CSA respectivamente.

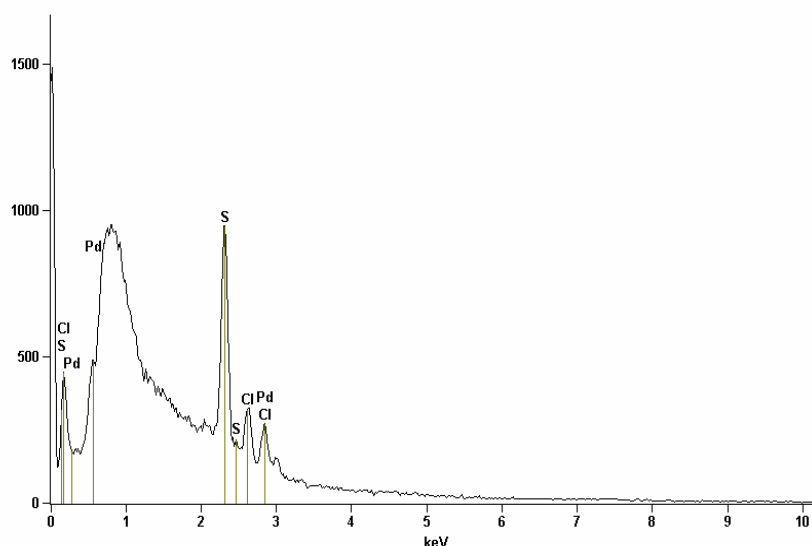


Figura 50 – Espectro de EDS para a amostra contendo paládio eletrodepositado sobre superfície da polianilina sintetizada em ácido sulfúrico.

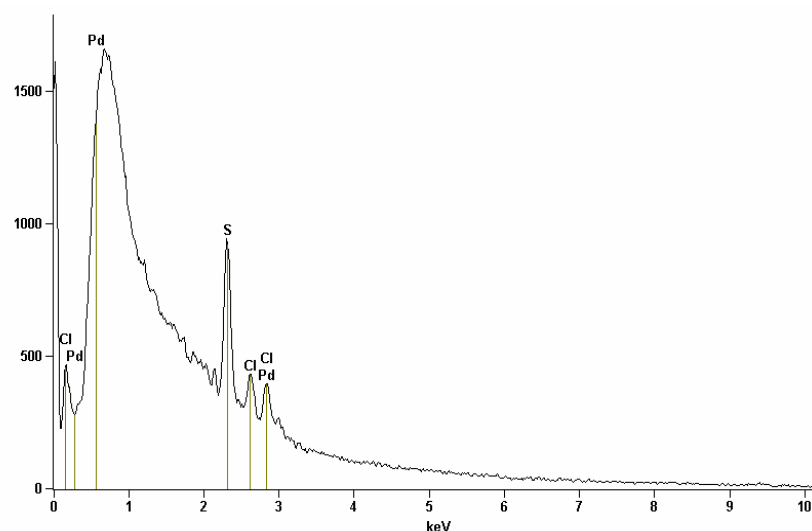


Figura 51 - Espectro de EDS para a amostra contendo paládio eletrodepositado sobre superfície da polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico.

As análises de EDS foram importantes na confirmação do que foi relatado anteriormente sobre a eletrodeposição do paládio ser mais eficiente em um dos eletrodos. Nota-se pelos valores que se encontram na Tabela 11 que a

porcentagem em peso do elemento paládio na superfície foi bem superior para o caso onde a polianilina foi sintetizada em meio de CSA. Com base nesses resultados fica mais uma vez evidente que a morfologia apresentada pelo filme polimérico influencia de forma direta na eletrodeposição de partículas metálicas sobre sua superfície.

Tabela 11 - Resultado da análise de EDS para os eletrodos (Pt-PAni-Pd) em CSA e ácido sulfúrico em porcentagem em peso.

Elemento	Eletrodo (Pt-PAni-Pd) em ácido sulfúrico	Eletrodo (Pt-PAni-Pd) em CSA
S	45,78	32,14
Cl	18,74	9,86
Pd	35,48	58,00

4.1.6 Ensaios de reversibilidade

A reversibilidade, assim como a degradação e o tempo de resposta, são parâmetros importantes na avaliação de um dispositivo para aplicação em sensoriamento, pois representa a característica de recuperação das propriedades elétricas do sistema após imposição de uma perturbação (LI *et al.*, 2000; REEMTS *et al.*, 2004).

Desta forma, através do estudo da reversibilidade da carga extraída dos voltamogramas cíclicos versus o tempo de exposição ao hidrogênio, buscou-se verificar a ação deste gás sobre os sítios ativos da polianilina e do paládio, a influência da morfologia do polímero e a degradação contínua causada pelos ciclos de carregamento nas propriedades redox destes materiais. O conjunto de gráficos contido na Figura 52 apresenta os resultados obtidos para os eletrodos compostos por Pt-PAni-Pd, onde a variável se concentrou apenas no meio eletrolítico utilizado na síntese da polianilina. Os tempos de carregamento de hidrogênio analisados foram os mesmos estudados nos ensaios de potencial de circuito aberto.

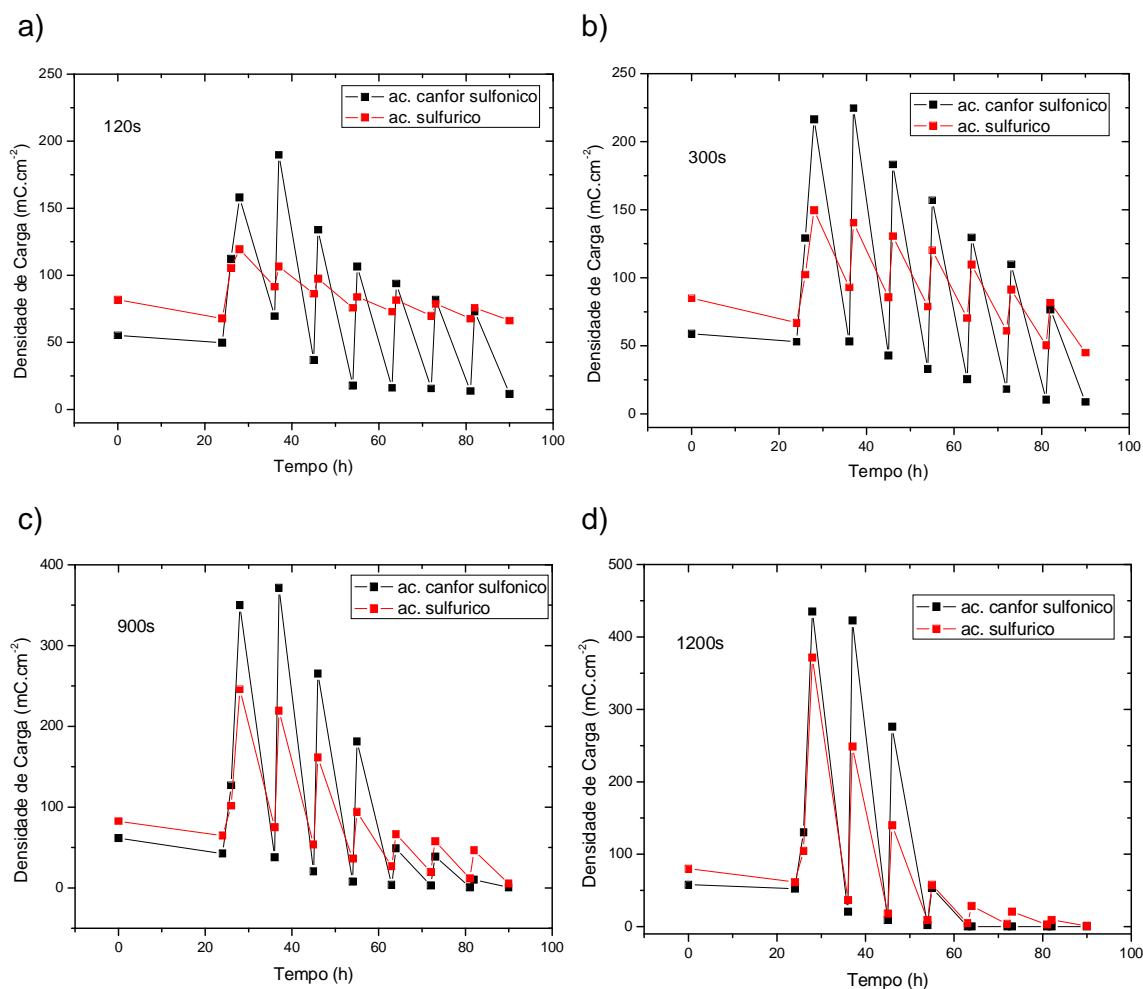


Figura 52 - Gráficos de reversibilidade dos eletrodos compostos por Pt-PAni-Pd para os seguintes tempos de carregamentos de hidrogênio: a) 120s, b) 300s, c) 900s e d) 1200s.

De modo geral, ao se analisar os resultados, pode-se observar que os eletrodos se mostraram parcialmente reversíveis, ou seja, a cada ciclo de carregamento e repouso, as cargas foram sofrendo variações diferentes e apresentando amplitudes cada vez menores ao longo do tempo de exposição para um mesmo carregamento.

Isso significa que o hidrogênio pode estar ocupando sítios ativos tanto do filme polimérico, como, das partículas de paládio de uma maneira que ao se interromper o carregamento e manter os eletrodos em estado estacionário por um determinado tempo, parte do hidrogênio ainda se mantém fixo e/ou provoca inutilização de algumas cadeias. Assim, quando um novo carregamento é realizado,

a variação de carga diminui, pois, o filme já não possui a mesma quantidade de sítios ativos para capturar o hidrogênio e também pode não possuir as mesmas propriedades estruturais.

Também, é possível notar que, para tempos de carregamento menores, a queda na variação de carga é pequena. Isso se deve ao fato do contato ter sido bastante curto e insuficiente para o hidrogênio ocupar todos os pontos estratégicos. Assim, quando o hidrogênio é repassado pelo sistema, este ainda possui muitos sítios ativos disponíveis, fazendo com que a queda na variação da carga não seja abrupta principalmente para o eletrodo onde a polianilina foi sintetizada em ácido sulfúrico como ilustra a Figura 53.

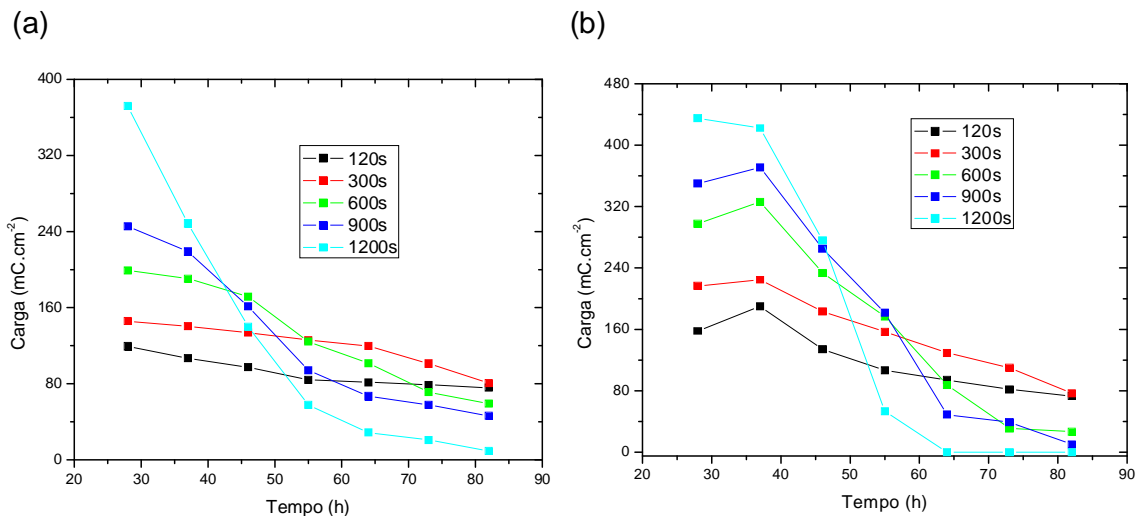


Figura 53 – Curvas de variações de carga logo após o término de cada carregamento de hidrogênio. (a) PANi em ácido sulfúrico e (b) PANi em CSA.

Quando se analisa a curva para tempos de exposição maiores, pode-se verificar que a queda na variação da carga fica bastante pronunciada, pois o tempo de contato é maior e o hidrogênio pode se ligar em um número maior de pontos a cada vez que interage com o sistema.

Um outro ponto importante observado retrata a dependência do meio de síntese, ou seja, as cargas tomadas ao longo do tempo, sofreram oscilações em função do grau de exposição ao hidrogênio e esta observação foi marcadamente

mais intensa para o eletrodo onde a polianilina foi sintetizada em ácido canforsulfônico.

Como foi verificado anteriormente nas microscopias, a polianilina sintetizada ciclicamente, em meio de ácido canforsulfônico exibe grau de porosidade muito superior aqueles encontrados em polianilina sintetizada com ácido sulfúrico. Isso leva a concluir que a existência de maior número de poros e regularidade de distribuição, facilitam a deposição de paládio. Dessa forma, quando o hidrogênio é introduzido no sistema, encontra elevada superfície de paládio, onde será adsorvido, passando em seguida ao seu interior. Uma vez absorvido o hidrogênio promove uma ativação do paládio sobre a polianilina de tal forma que é possível estabelecer uma relação crescente entre os tempos de exposição do sistema ao hidrogênio e as densidades de carga.

Também, em todas as figuras apresentadas, dois resultados combinados foram observados e ambos funções do tempo crescente de exposição dos eletrodos ao hidrogênio. No primeiro caso, as cargas dos eletrodos com polianilina em ácido sulfúrico crescem de forma acelerada em relação aquelas observadas para eletrodos de polianilina em CSA. Por outro lado os tempos nos quais ambos os eletrodos manifestam cargas apreciáveis tornam-se cada vez menores tendendo a degenerescência.

Esses fatos podem ser atribuídos a morfologia mais densificada da polianilina em ácido sulfúrico que demanda mais tempo de exposição ao hidrogênio para sofrer ativações mais acentuadas em suas cargas. Paralelamente a prolongada ação da exposição ao hidrogênio evoluindo no próprio eletrodo, provoca efeitos degenerativos e irreversíveis nos níveis de propagação do sistema π conjugado do material polimérico.

Outro fenômeno que também pode ser responsável pela desativação do eletrodo está ligado ao enrijecimento das cadeias causado pelo depósito de paládio, evitando a livre movimentação solicitada pelo polímero quando altera entre as formas oxidada e reduzida.

4.1.7 Ensaios de Permeação de hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio têm por objetivo determinar a sensibilidade do material eletródico em relação ao referido gás. Os resultados obtidos são expressos na forma de curvas de densidade de corrente que flui através do eletrodo em função do tempo.

Segundo a literatura, classifica-se determinado material como mais adequado, sensorialmente, quando o mesmo se apresentar capaz de responder a baixos fluxos de hidrogênio, tendo como proporcional resposta, pequenas densidades de corrente (GABRIELLI *et al.*, 2006).

O grande interesse em detectar, com segurança, essas baixas densidades de corrente deve-se ao fato de o hidrogênio fragilizar materiais metálicos, causando trincamentos, quando presente em seu interior acima de determinados níveis de concentração. Segundo o trabalho realizado por Jóia *et al.*, (2002) estruturas constituídas a base de aços convencionais, a 25 °C, normalmente não trincam com concentrações menores que $1 \mu\text{mol.cm}^{-3}$ ou com uma corrente de permeação inferior a $0,5 \mu\text{A.cm}^{-1}$, mais provavelmente trincam com concentrações superiores a $5 \mu\text{mol.cm}^{-3}$ ou correntes de permeação maiores que $5 \mu\text{A.cm}^{-1}$. Já para os aços resistentes ao HIC, as concentrações críticas de trincamento podem apresentar valores superiores a $15 \mu\text{mol.cm}^{-3}$.

É preciso ressaltar que tanto a temperatura, como tempo de exposição e especificidade do material influenciam decisivamente no estabelecimento de uma faixa de concentrações e correntes de permeação crítica para o trincamento de um dado material. Contudo, os valores encontrados por Jóia e colaboradores permitiram uma comparação com os dados obtidos, de modo que, uma análise entorno das curvas de permeação pode ser realizada.

Desta forma, no presente trabalho, os experimentos de permeação foram realizados para os dois sistemas em estudo com o objetivo de se obter informações sobre concentração de hidrogênio, tempo de resposta e sensibilidade. As Figuras 54 e 55 mostram as curvas relativas as variações nas densidades de corrente em função do tempo para os eletrodos modificados Pt-PAni-Pd referentes as sínteses em ácido sulfúrico e CSA, respectivamente.

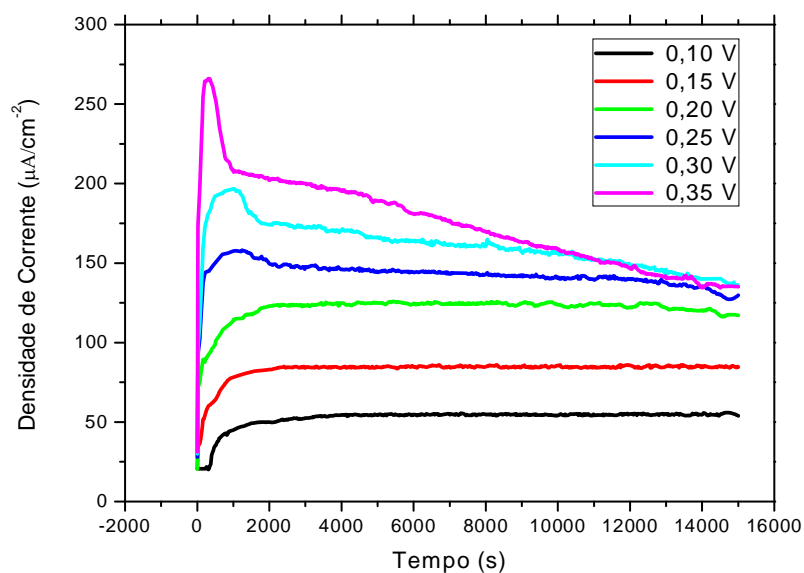


Figura 54 - Curvas de Permeação de hidrogênio para o eletrodo Pt-PAni-Pd onde a PAni foi sintetizada em ácido sulfúrico. Os potenciais catódicos aplicados foram de 0,1 a 0,35 V.

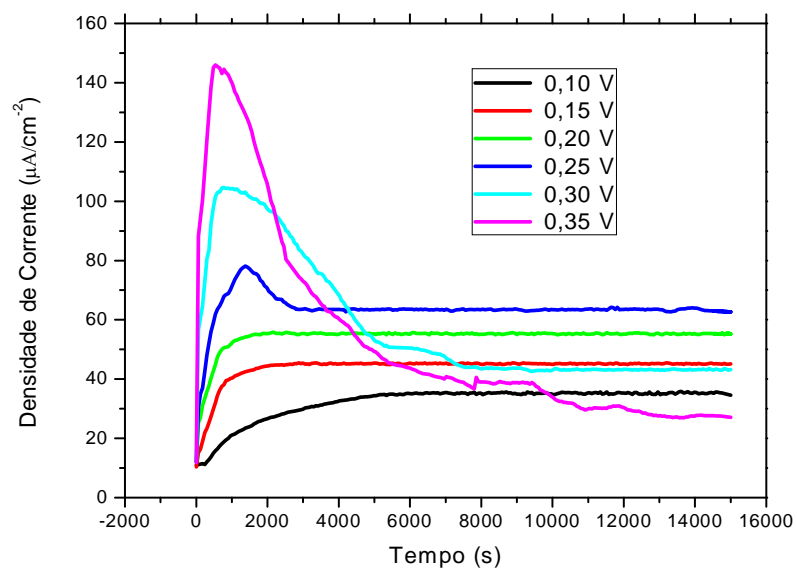


Figura 55 – Curvas de Permeação de hidrogênio para o eletrodo Pt-PAni-Pd onde a PAni foi sintetizada em CSA. Os potenciais catódicos aplicados foram de 0,1 a 0,35 V.

Na Tabela 12 encontram-se os valores normalizados de corrente de permeação obtido para cada potencial catódico aplicado em ambos os eletrodos.

Tabela 12 – Respectivas correntes de permeação para os potenciais catódicos aplicados em ambos os eletrodos.

Potencial catódico	Eletrodo de Pt-PAni-Pd Ácido sulfúrico $\mu\text{A.cm}^{-1}$	Eletrodo de Pt-Pani-Pd Ácido canforsulfônico $\mu\text{A.cm}^{-1}$
0,10 V	0,49	0,3
0,15 V	0,75	0,4
0,20 V	1,25	0,56
0,25 V	1,45	0,65
0,30 V	-	-
0,35 V	-	-

De acordo com a argumentação inicial dessa seção, foi efetuada uma análise comparativa entre os resultados obtidos para os eletrodos modificados Pt-PAni-Pd processados em ácido sulfúrico e CSA.

Um exame inicial sobre os resultados referentes ao eletrodo em CSA apresentou, para os dois primeiros potenciais catódicos aplicados, correntes de permeação inferiores aos estabelecidos como valores limítrofes para a ocorrência de trincas, ou seja, no entorno de $0,5 \mu\text{A.cm}^{-1}$. Paralelamente, para o eletrodo em ácido sulfúrico foi notado que somente para o potencial de 0,1 V a corrente de permeação permaneceu inferior a $0,5 \mu\text{A.cm}^{-1}$.

Outras observações importantes encontram-se relacionadas as características das curvas de permeação traçadas para potenciais aplicados acima de 0,2 V, notadamente para o eletrodo em CSA. Nesses casos, ocorrem formações de picos que tendem a ficarem mais agudos em função da elevação da concentração de hidrogênio permeado, como mostrado nas Figuras 54 e 55. Verifica-se ainda que com o decorrer do tempo, acima de 1000 segundos, as curvas tendem ao declínio, correspondendo a densidades de correntes menores, especialmente nos casos de potenciais mais elevados.

Esse comportamento anômalo pode ser explicado através dos estudos realizados por Bockris *et al.*, 1996. Segundo ele, esses efeitos encontram-se relacionados ao fato de que para valores cada vez mais negativos, o sobrepotencial se torna suficiente para causar uma violação na pressão de propagação de vazios, aumentando as armadilhas para o aprisionamento de H_2 e consequentemente formando centros de fragilização, de modo que o fluxo de H° através do eletrodo se torna menor e ocorra o surgimento de trincas no material.

Desta forma, é possível considerar que o perfil visualizado nas curvas descritas anteriormente corresponde a um indicativo de colapso do sistema, devido a sua fragilização.

4.1.8 Ensaios de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com o intuito de determinar parâmetros elétricos do sistema composto por polianilina eletrodepositada sobre platina nos meios eletródicos compostos por ácido sulfúrico e CSA, bem como para o sistema onde o paládio foi eletrodepositado sobre a superfície do filme polimérico. Simultaneamente, procurou-se verificar se o comportamento destes sistemas apresentaria a mesma tendência quando submetidos aos carregamentos de hidrogênio.

Dentre as variáveis eletroquímicas a serem exploradas diretamente, destaca-se a resistência elétrica do eletrólito (R_s), a resistência de polarização (R_p) ou resistência faradaica que corresponde a resistência elétrica devido a reação eletroquímica e, finalmente a capacitância do sistema na interface material eletródico/solução (C). Tendo em vista a natureza das variáveis examinadas: R_s , R_p e C , muitas vezes a interface metal-eletrólito de um sistema semelhante a esse que ora se estuda, pode ser representado por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na Figura 56.

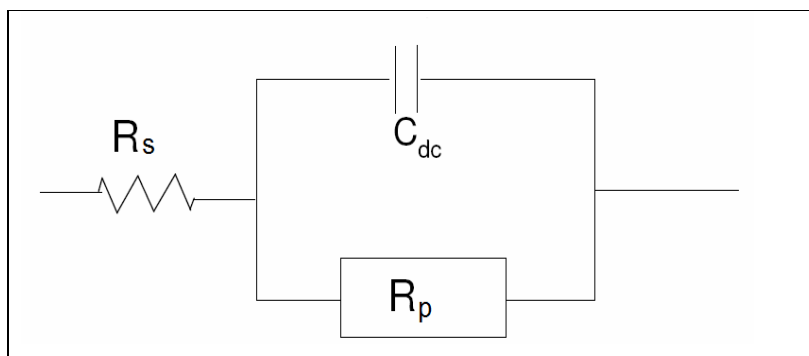


Figura 56 – Circuito de Randles, proposto para um sistema eletroquímico.

O circuito apresentado corresponde àquele resultante dos estudos de Randles que, de forma simples, combina inicialmente uma resistência elétrica que encontra-se associada a solução eletrolítica e em seguida conectada a uma bifunção que acomoda paralelamente outra resistência, devida a reação, ao lado de um capacitor, representativo do acúmulo de cargas verificado na interface eletrodo-eletrólito. Na seqüência as ligações do circuito convergem para o mesmo ponto, deixando esses dois últimos elementos ligados em paralelo. O circuito em questão, apesar de muito simples se ajusta a numerosos sistemas eletroquímicos, contudo, esse ponto de vista contém a presunção de que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática.

Antes da realização dos ensaios principais foram efetuadas medidas de impedância para verificação da boa linearidade, estabilidade e causalidade dos sistemas em relação à técnica. Esse procedimento proporciona uma análise mais precisa dos resultados obtidos posteriormente.

Inicialmente foram efetuadas medidas de impedância em amplitudes de potenciais correspondentes a 5, 10 e 15 mV. Os espectros obtidos apresentaram o mesmo perfil e pontos sobrepostos, indicando que os sistemas não sofreram alterações com a perturbação imposta, mantendo sua linearidade. O segundo fator analisado foi a estabilidade dos sistemas com relação ao tempo, sendo assim foram realizados repetidos ciclos completos de medidas sobre o mesmo material. Os espectros obtidos também apresentaram o mesmo perfil e pontos sobrepostos. O último fator analisado envolveu a causalidade, e teve por finalidade indicar se os processos visualizados no sistema em estudo se encontravam representados no

espectro obtido. Desta forma, para verificar se esta condição estava sendo respeitada foram realizadas medidas em diferentes intervalos de frequência. O resultado obtido na faixa espectral compreendida entre 5 mHz e 50 kHz mostrou-se o mais representativo dos processos que oferecem interesse nos sistemas em estudo. Para condições de frequência inferiores a 5 mHz a dispersão do sinal devido a ruídos de fundo, que verificou-se crescente, impossibilitou qualquer análise conclusiva sobre o sistema, o mesmo também foi observado para frequências superiores a 50 kHz. Com base nesses resultados foram estabelecidos os protocolos para a realização das medidas de impedância nos eletrodos de Pt-PAni e Pt-PAni-Pd nos meios eletrolíticos citados anteriormente e mantendo as condições de potencial iguais aquelas verificadas em circuito aberto.

As duas principais formas de representação gráfica dos dados de impedância foram adotadas na interpretação dos resultados, visto que são complementares. As Figuras 57 e 58 mostram os espectros de impedância no plano complexo ou também chamado de Nyquist para os eletrodos compostos por Pt-PAni e Pt-PAni-Pd tanto em ácido sulfúrico como em ácido canforsulfônico, antes e após cada tempo de carregamento de hidrogênio.

Nessa representação gráfica mostra-se a componente imaginária da impedância ($-Z_i$) em função da componente real (Z_r) a cada intervalo de frequência selecionado. A partir destes espectros, pode-se calcular os valores de resistência à transferência de carga (R_p) extrapolando-se o semi-círculo de regiões de altas frequências ao eixo da componente real de impedância.

A análise qualitativa realizada através dos espectros de Nyquist da interface solução/material eletrodico, onde são obtidas as respostas em frequências diretamente relacionadas ao material, revelou uma tendência altamente capacitiva dos eletrodos, representando um comportamento característico de sistemas poliméricos porosos e condutores.

Segundo a literatura, a polianilina apresenta espectros dependentes de seu estado de oxidação, de forma que, quando esta encontra-se em potenciais favoráveis a sua redução, as características do espectro no plano complexo será de um semi círculo achatado. Já em potenciais favoráveis a sua oxidação, os espectros apresentam-se como linhas quase paralelas ao eixo da ordenada, indicando um comportamento capacitivo (ROBBERT *et al.*, 1998).

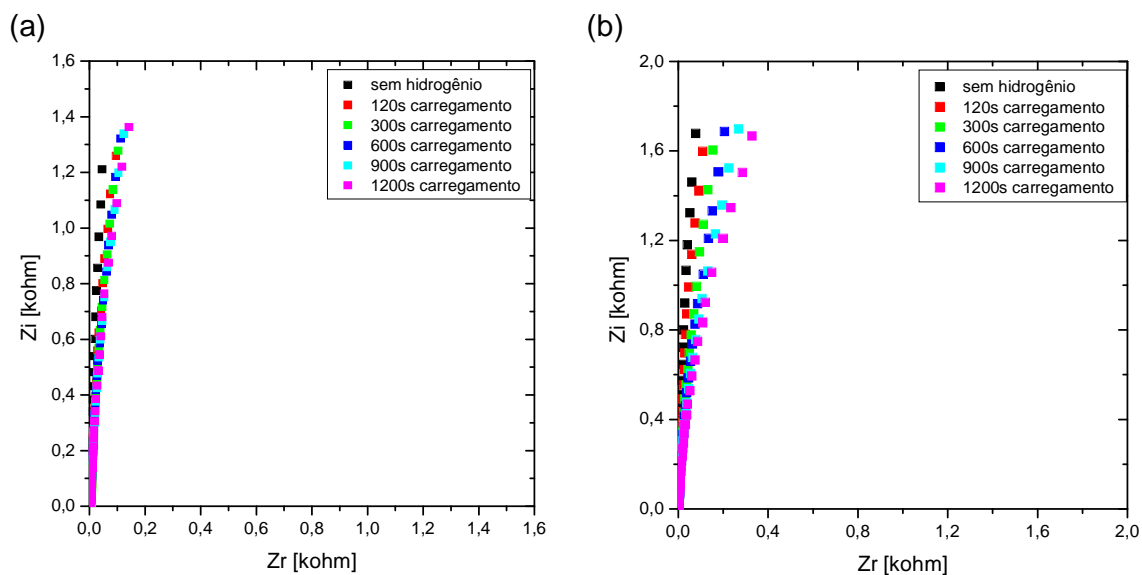


Figura 57 – Espectros de impedância no plano complexo para os eletrodos compostos por platina e polianilina: (a) em ácido sulfúrico e (b) em ácido canforsulfônico.

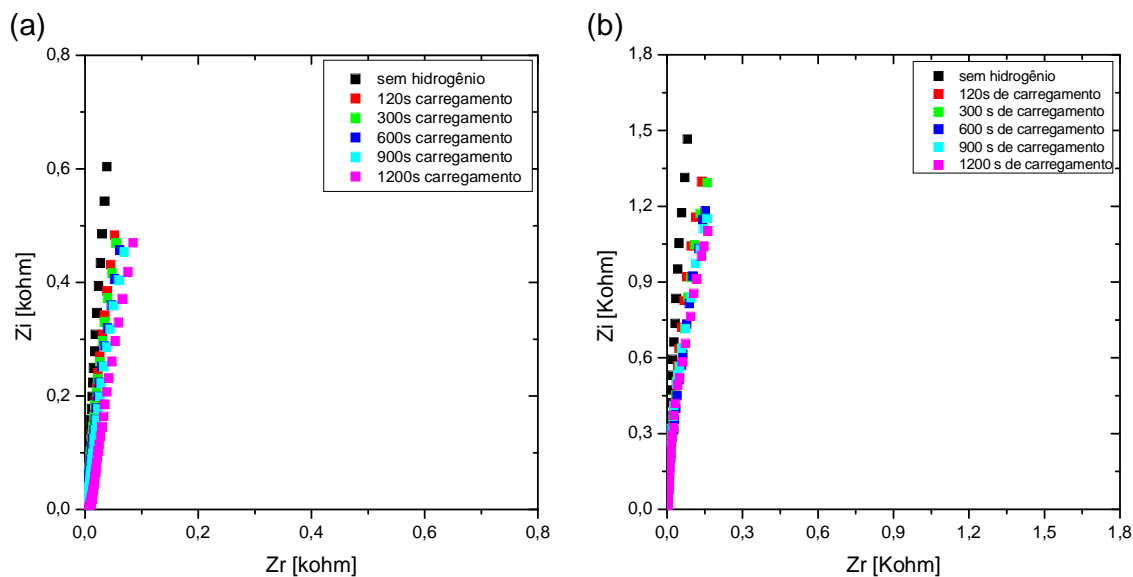


Figura 58 – Espectros de impedância no plano complexo para os eletrodos compostos por platina, polianilina e paládio: (a) em ácido sulfúrico e (b) em ácido canforsulfônico.

A segunda maneira de representação dos dados de impedância utilizada foi o diagrama de Bode, onde se encontram o módulo de impedância $|Z|$ e o ângulo de fase (θ) em função da frequência. Nesse diagrama a frequência esta representada de forma logarítmica, facilitando a visualização dos valores em relação ao diagrama

do plano complexo, sendo assim o diagrama de Bode foi utilizado para determinar os valores de R_s , R_p e C .

Analisando as Figuras 59 e 60 que representam os dados de impedância pelo diagrama de Bode para os sistemas Pt-PAni e Pt-PAni-Pd respectivamente, pode-se observar, em ambos os casos, a formação de um patamar bem definido, em regiões de altas frequências, que extrapolado ao eixo de $\log |Z|$ fornece o valor da resistência da solução do sistema, atribuída, no presente estudo, aos processos que ocorrem na interface PAni-solução e PAni-Pd-solução. Já para regiões de baixas frequências, de onde obtém-se os valores de resistência de polarização somado aos de resistência da solução, não foi possível observar um patamar de forma tão definida como o visualizado em altas frequências, o que é característico de sistemas reais heterogêneos, ou seja processos que estão ocorrendo entre as interfaces eletródicas e a solução. Para regiões de frequências intermediárias, o que se observou foi a presença de uma reta com inclinação de -1, típica de um elemento capacitor.

Com relação ao ângulo de fase, os espectros mostraram a formação de um máximo em aproximadamente 90° graus, em regiões de frequências intermediárias, fato correspondente a presença de um capacitor quase puro, ou seja, um sistema capaz de acumular cargas e também bastante condutor.

Segundo Li *et al.*, (2009), os valores de ângulo de fase são dependentes do estado de oxidação apresentado pelo polímero e que quanto maior os valores obtidos, mais estes se encontram relacionados ao estado oxidado dos mesmos. Fato extremamente concordante com o que foi obtido para os sistemas em estudo, uma vez que, as medidas de impedância foram realizadas em potenciais em torno de 750 mV, potencial este que induz a PAni ao seu estado oxidado e conseqüentemente capacitivo.

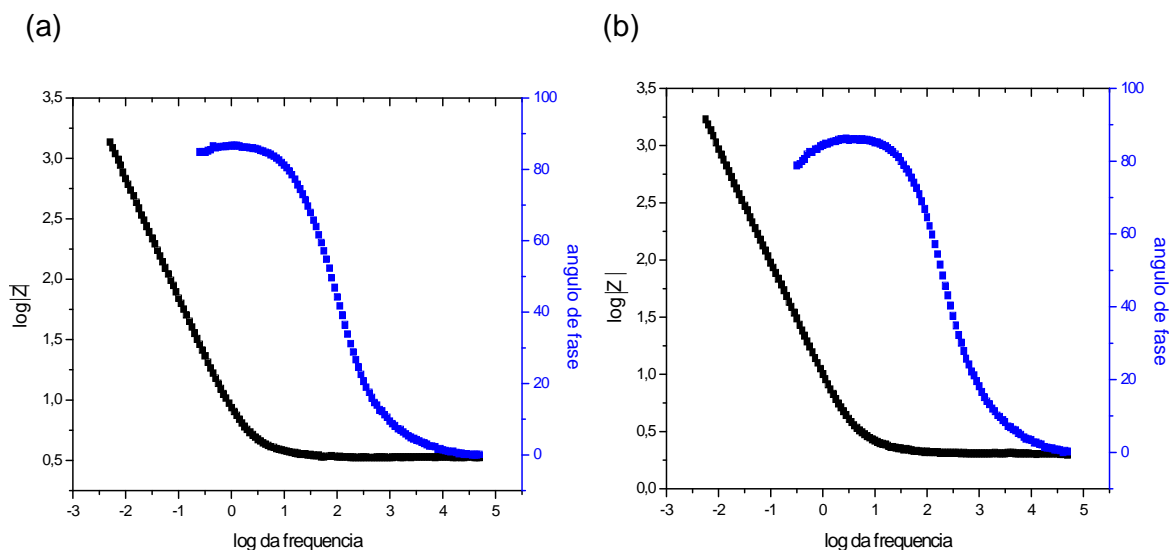


Figura 59 – Diagrama de Bode para o sistema composto por platina e polianilina: (a) ácido sulfúrico e (b) ácido canfonsulfônico após 1200 s de carregamento.

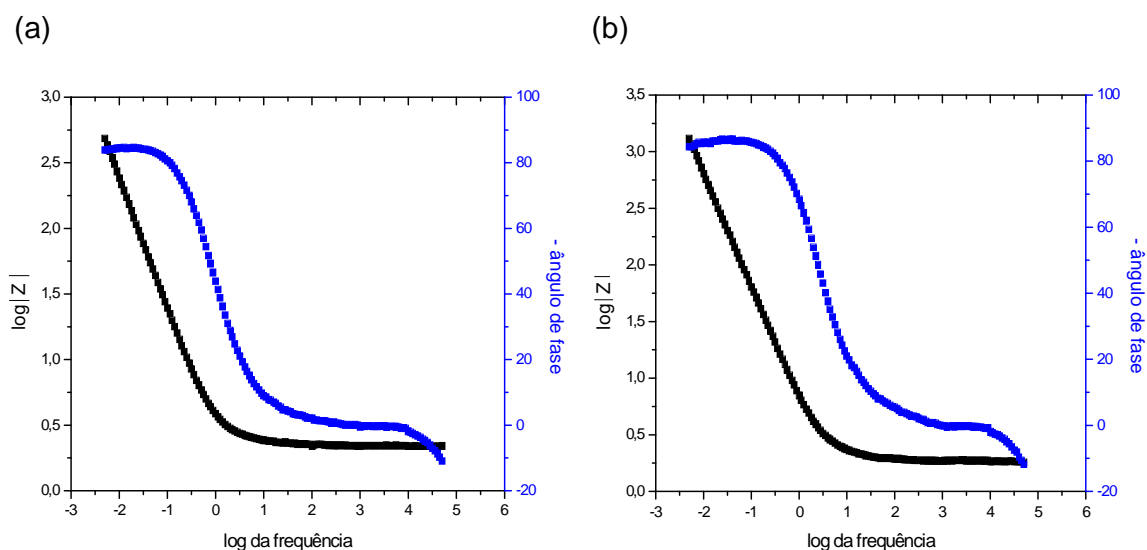


Figura 60 – Diagrama de Bode para o sistema composto por platina, polianilina e paládio: (a) ácido sulfúrico e (b) ácido canfonsulfônico após 1200s de carregamento.

A resistência da solução manteve-se em torno de 300 ohm para os eletrodos compostos apenas por Pt-PAni e aproximadamente 285 ohm para os eletrodos onde o paládio se encontrava eletrodepositado. Estas magnitudes são aceitáveis, levando-se em consideração os sistemas em estudo e consideradas boas para a

realização da caracterização dos processos via impedância (ZIC, 2007). Outro ponto importante referente à resistência da solução diz respeito ao fato desta não ter sofrido variações significativas em decorrência às perturbações impostas aos eletrodos, o que, além de demonstrar boa estabilidade dos materiais, também permitiu assegurar que este parâmetro não influenciou na obtenção dos demais.

Os valores de R_p e C para o eletrodo composto por Pt-PAni em ácido sulfúrico e canforsulfônico encontram-se nas Tabelas 13 e 14, enquanto as Tabelas 15 e 16 exibem os valores das mesmas variáveis para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd também em ácido sulfúrico e ácido canforsulfônico.

Tabela 13 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina e polianilina em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico.

Pt-PAni Ac. Sulfúrico	R_p kohm.cm ²	C mF.cm ⁻²
Sem hidrogênio	2,531	25,12
120 s de carregamento	2,575	24,53
300 s de carregamento	2,619	23,47
600 s de carregamento	2,658	22,31
900 s de carregamento	2,702	21,84
1200 s de carregamento	2,764	20,83

Tabela 14 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina e polianilina em meio eletrolítico contendo ácido canforsulfônico.

Pt-PAni AC. Canforsulfônico	R_p kohm.cm ²	C mF.cm ⁻²
Sem hidrogênio	2,833	20,40
120 s de carregamento	3,105	18,16
300 s de carregamento	3,169	17,71
600 s de carregamento	3,223	16,90
900 s de carregamento	3,245	16,25
1200 s de carregamento	3,278	15,82

Tabela 15 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina, polianilina e paládio em meio eletrolítico contendo ácido sulfúrico.

Pt-PAni -Pd Ac. Sulfúrico	Rp kohm.cm ²	C mF.cm ⁻²
Sem hidrogênio	2,394	20,48
120 s de carregamento	2,346	24,54
300 s de carregamento	2,329	25,18
600 s de carregamento	2,268	26,05
900 s de carregamento	2,251	26,31
1200 s de carregamento	2,249	26,44

Tabela 16 – Resultados de impedância para o eletrodo composto por platina, polianilina e paládio em meio eletrolítico contendo ácido canforsulfônico.

Pt-PAni -Pd Ac. Canforsulfônico	Rp kohm.cm ²	C mF.cm ⁻²
Sem hidrogênio	2,924	46,77
120 s de carregamento	2,840	60,56
300 s de carregamento	2,832	68,91
600 s de carregamento	2,833	68,95
900 s de carregamento	2,824	69,73
1200 s de carregamento	2,811	70,85

De forma geral, os dados contidos nas tabelas mostram que os valores relativos às resistências de polarização e capacitância obtidos para os sistemas compostos por Pt-PAni apresentaram uma tendência ao aumento das Rp e ao mesmo tempo a redução da C, ao passo que, para os sistemas compostos por Pt-PAni-Pd, o que se observou foi uma redução nos valores de Rp e conjuntamente um aumento para a C. Essas tendências foram mais expressivas para os tempos iniciais de exposição ao hidrogênio, uma vez que para tempos maiores, os valores relativos a cada uma das variáveis exibiram uma notável tendência a estabilidade. Fato que se visualiza com maior clareza nos gráficos apresentados nas Figuras 61 e 62.

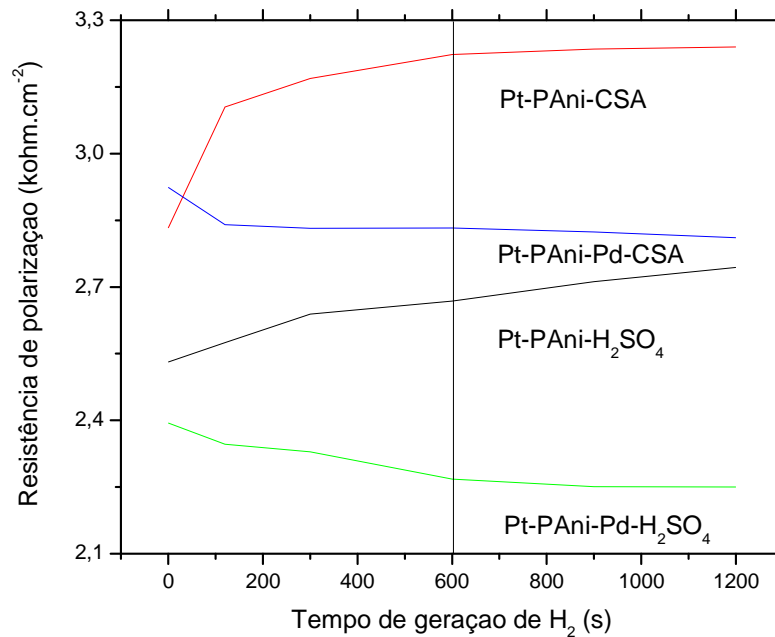


Figura 61 – Curvas de resistência de polarização para cada eletrodo em estudo antes e após os diferentes tempos de carregamento com hidrogênio.

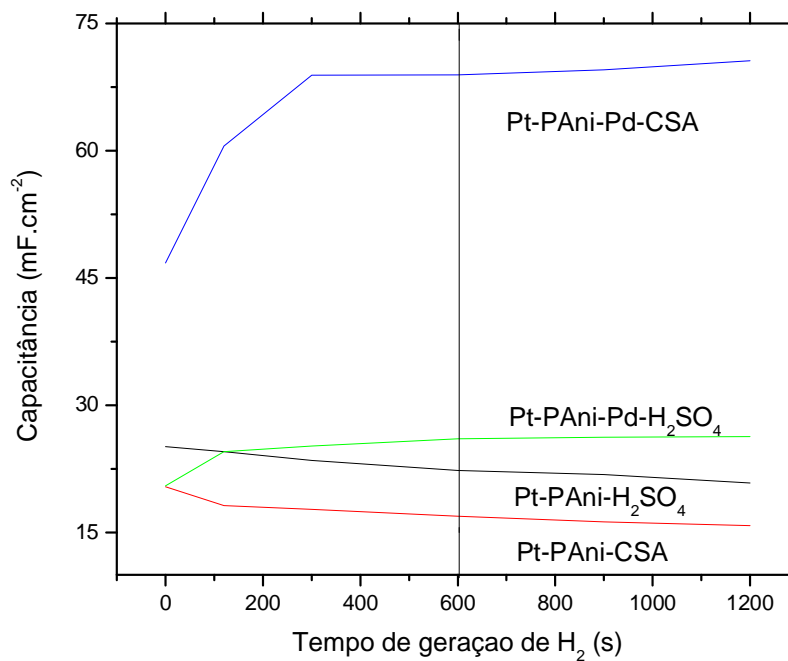


Figura 62 – Curvas de capacitância para cada eletrodo em estudo antes e após os diferentes tempos de carregamento com hidrogênio.

Como observado nos gráficos apresentados anteriormente, na grande maioria das condições foi possível conferir um valor ao redor do qual a variável tendeu a oscilar, ou seja, nos experimentos efetuados sem a geração de hidrogênio e também naqueles onde o hidrogênio foi gerado e introduzido nos materiais por 120 s e 300 s, os eletrodos responderam com desvios e oscilações muito mais pronunciadas no início, prosseguindo posteriormente de maneira mais atenuadas até a realização do experimento com geração de 600s de carga hidrogeniônica. A partir desse ponto, e para tempos superiores de geração, as tendências a estabilidade foram mais expressivas. Essa constatação pode ter sua explicação baseada na saturação, ou seja, muito provavelmente, a capacidade de absorção e/ou adsorção de cada um dos sistemas atingiu seu valor máximo. Nos casos para os quais foi possível observar uma única inclinação, ela foi tão sutil que suas tangentes encontraram-se muito menores do que a unidade.

- Análise dos resultados obtidos para a Resistência de Polarização dos Sistemas

As análises das curvas de polarização, que aparecem na Figura 61, mostram que o paládio influencia muito a transferência de elétrons, já que nos eletrodos onde este elemento está presente ocorrem significativas reduções nos valores de resistência em função dos carregamentos de hidrogênio introduzidos no sistema, principalmente nos estágios iniciais.

Esse resultado era de certa forma previsível, uma vez que, a presença do metal contendo portadores de carga móveis em quantidade muitas vezes superior ao restante do material eletródico em contato com o meio eletrolítico constitui um ambiente facilitador para qualquer transferência de carga. Portanto, nesse conjunto eletródico, as trocas eletrônicas são passíveis de ocorrer na fase metálica e também na polianilina.

Sendo assim, o gás que entra em contato com o conjunto eletródico contendo paládio, pode reagir mais rapidamente, pelo menos até os estágios que tendem a saturação.

Em contra partida, o exame das mesmas curvas envolvendo eletrodos que não contém o metal, mostram resistência singularmente maiores e com perfis crescentes. Nesse caso o transporte eletrônico não ocorre de forma tão franca quanto no anterior, já que os processos redox ocorrem em sítios distribuídos ao longo das cadeias poliméricas.

Deve-se considerar também que a quantidade desses sítios é limitada pelo potencial ao qual se encontra submetido o sistema, que, no presente caso encontra-se parcialmente oxidada, oferecendo algo próximo de 50% de situações polarônicas como centros de transferência de carga.

- Análise dos resultados obtidos para a Capacitância dos sistemas

Analisando os dados referentes as capacitâncias associadas aos diferentes sistemas eletródicos, observa-se que os menores valores foram obtidos para o eletrodo Pt-PAni-CSA, tendo logo acima o Pt-PAni-H₂SO₄, sendo que ambos possuem capacitâncias inferiores aqueles que contem material metálico disperso.

Esses eletrodos que não contém paládio exibem, naturalmente, menor superfície capaz de constituir uma interface capacitiva, e além disso, os centros de cargas, localizados nos nitrogênios, são de certa forma limitados, fato que coincide com os respectivos valores de resistência de polarização.

Com relação aos eletrodos que contém paládio eletrodepositado, verifica-se que além da possibilidade de formação de centros capacitivos como nos casos anteriores é possível também conceber a formação de uma dupla-camada clássica, formando na superfície dos aglomerados metálicos distribuídos na malha polimérica.

No caso do eletrodo contendo paládio e originado em meio sulfúrico, a superfície metálica disponível encontra-se bastante reduzida. Como foi discutido anteriormente, nesse meio o material polimérico apresenta-se mais denso e contendo menor número de formações metálicas. O outro eletrodo, contendo paládio em CSA, tal como o anterior, também pode apresentar capacitância associada ao polímero e ao metal, porém, para a fase metálica observa-se uma superfície ativa muito superior ao Pd-H₂SO₄, como vista nas microscopias.

Ressalta-se ainda que nestes sistemas contendo paládio deve ocorrer uma significativa absorção de hidrogênio na fase metálica, fato que é confirmado pelos ensaios de permeação expostos no item 4.1.7. Essa absorção pode provocar alguma inibição nos processos de transferência de cargas, porém não deve afetar o estado de polarização da interface, favorecendo assim a elevação do potencial capacitivo. Dessa forma, se torna inteligível o incremento nas capacitâncias associadas ao sistema Pt-PAni-Pd-CSA, principalmente para os carregamentos superiores a 300 segundos.

É conveniente ainda, discutir a distribuição de cargas na polianilina de forma particular, uma vez que ela mostra um comportamento químico diferenciado quando comparada com outros sistemas policonjugados. Isto por causa da presença de centros básicos, contendo nitrogênios amínicos e imínicos, dentro de sua cadeia conjugada. Sendo ainda particularmente importante a distribuição e a disponibilidade destes centros para possíveis acoplamentos.

A maior ou menor probabilidade de descobrir facilmente esses centros encontra-se associada a diversos fatores, dentre os quais discute-se aqui, a metodologia de síntese e o potencial ao qual está submetido o polímero. Assim por exemplo, estudos mostram que polímeros sintetizados em meios contendo cristais líquidos nemáticos como solvente resultam na obtenção de estruturas macromoleculares fibrilarmente organizadas (EDWARDS e FEAST, 1980).

Outras técnicas e meios podem conduzir a formação de estruturas globulares, mais ou menos densificadas. Esses casos são detectados com clareza quando os estudos envolvem sínteses eletroquímicas galvanostática, potencioestática ou potenciodinâmica. Essa última tem sido mais estudada por produzir polímeros mais homogêneos, ainda que globulares, além de permitir a produção de filmes poliméricos com graus de porosidade “moduláveis”, já que a introdução de íons com diferentes dimensões causam orientações no crescimento do filme durante os seguidos estados oxidado e reduzido que acompanham os ciclos voltamétricos. Esse fenômeno constitui um dos pontos essenciais do presente trabalho.

Conforme a literatura informa, a polianilina pode se apresentar em diferentes estados de oxidação, como função de diversos fatores, dentre outros,

características redox de diferentes substâncias circunvizinhas, pH do meio e potencial imposto (IVANOV *et.al.*, 2003).

Nos experimentos a partir dos quais foi possível determinar as capacitâncias associadas as interfaces eletrodos/solução como função da concentração de hidrogênio, os sistemas foram mantidos por volta de 750 mV_{ERH}, potencial no qual a polianilina encontra-se parcialmente oxidada.

Os polímeros condutores em geral exibem propriedades eletroquímicas semelhantes, e neste caso, coloca-se em destaque a capacitância, a qual é dependente do grau de dopagem, isto é, dependente do potencial no qual se encontra polarizado o polímero. Para a polianilina, o efeito capacitivo tem sido observado em diferentes análises eletroquímicas, de onde se conclui que este é o principal contribuinte para o patamar formado imediatamente após o primeiro pico anódico observado nos voltamogramas característicos do polímero em meio ácido.

Em geral, é difícil distinguir as contribuições faradaicas e capacitivas que compõe a carga eletroativa total do polímero. No caso da polianilina isso não ocorre, já que existe uma separação definida entre esses processos, verificados entre 40 mV_{ERH} e 750 mV_{ERH} no voltamograma cíclico da polianilina. Jacobs et al. (1984), atribuíram essa capacitância a uma dupla camada formada ao longo da superfície dos poros existentes no filme polimérico.

O que se apresenta como resultado dos experimentos conduz a interpretar que no volume do filme polimérico a capacitância ocorre por uma sobre-dopagem, ou seja, nos potenciais compreendidos entre 40 mV_{ERH} e 550 mV_{ERH} alguns sítios ativos, os mais disponíveis, atuam na transferência de carga, permanecendo dopados ou carregados nesse potencial mais elevado.

A elevação do potencial por algumas décadas de milivolts não implica em qualquer ocorrência de transferência de carga, conduzindo a compreender essa região de potenciais como puramente capacitiva, constituída por aqueles centros responsáveis pelos processos faradâicos e novos centros que somente adquirem cargas ou pólos em potenciais mais elevados.

Para o caso ora em discussão, ou seja, para compreender o destacado comportamento do eletrodo composto por Pt-PAni-Pd sintetizado em meio CSA, deve-se examinar inicialmente a interface platina-solução, cuja contribuição deve ser muito pequena, porém deve ser considerada, já que é desconhecido o seu valor

relativo. A segunda contribuição capacitiva encontra-se na interface polímero-solução, que trata-se de um meio combinado de alternativas de sítios disponíveis em contato com espécies iônicas e polares da solução constituindo um meio bastante complexo, que mantém sua capacidade de acúmulo de carga em volume, como discutido. Contudo, sendo responsável por significativa parcela da capacitância total.

Finalizando, soma-se as anteriores à capacitância associada aos eletrodepósitos de paládio. Depósitos esses que aparecem muito volumosos individualmente e em grande número, o que resulta em uma superfície metálica bastante elevada, constituindo assim mais uma grande interface para o acúmulo de cargas, desta vez interpretada como uma dupla-camada clássica. Dessa forma, pode ser explicada a realçada diferença no comportamento capacitivo verificado entre o eletrodo Pt-PAni-Pd em CSA com relação aos demais sistemas.

5 CONCLUSÃO

Considerando que o objetivo desse trabalho foi o de avaliar a possibilidade de aplicabilidade dos sistemas Pt-PAni e Pt-PAni-Pd como matrizes ativas em dispositivos sensores de hidrogênio, as seguintes conclusões puderam ser destacadas:

- De acordo com as características das curvas de potencial de circuito aberto obtidas na primeira etapa do trabalho, verificou-se que a polianilina apresentou uma sensibilidade ao hidrogênio bem inferior a observada para polianilina composta com paládio. Esta conclusão encontra-se sustentada pelo fato do potencial de equilíbrio do eletrodo Pt-PAni praticamente não variar frente aos diferentes tempos de evolução de hidrogênio ao contrário do que pode ser observado para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd que apresentou considerável variação do potencial em decorrência dos tempos de exposição ao hidrogênio.
- Esses ensaios também conduziram a concluir que as diferentes espessuras dos filmes sintetizados não provocaram interferências significativas na sensibilidade da polianilina em função do hidrogênio e que portanto o filme crescido até 50 ciclos foi adotado como o sendo mais adequado devido as suas propriedades redox.
- A caracterização morfológica e de composição superficial dos eletrodos confirmou maior porosidade e uniformidade das cadeias poliméricas, assim como, maior concentração de eletrodepósitos de paládio, para o filme de polianilina sintetizado em presença de CSA, comprovando a influência do pH e do volume aniônico nas propriedades redox e morfológicas dos filmes.
- Os eletrodos se mostraram parcialmente reversíveis apresentando um acúmulo de carga muitas vezes maior do que as iniciais após a realização dos carregamentos de hidrogênio, principalmente para o eletrodo onde a concentração de paládio era maior, o que comprova a elevada capacidade de absorção de hidrogênio por este metal, bem como sua facilidade no processo de dessorção.

- Para o eletrodo composto por Pt-PAni-Pd que teve a polianilina sintetizada em meio de CSA foram obtidos os menores fluxos de hidrogênio, mostrando-se mais apropriado à detecção de hidrogênio permeado.
- Ainda com relação a técnica de permeação de hidrogênio pode-se concluir que potenciais catódicos superiores a $-0,25$ V provocam processos de fragilização irreversíveis nos sistemas, comprometendo sua capacidade de detecção.
- Foi possível comprovar que o eletrodo modificado, composto por Pt-PAni-Pd em CSA, apresenta capacidade de acúmulo de carga superior aos demais eletrodos. Comportamento este atribuído a maior área exposta, contendo sítios ativos para oxidação do hidrogênio e adsorção e absorção do mesmo.

Por fim, mediante o exposto, foi possível concluir que os eletrodos compostos por Pt-PAni-Pd, principalmente os que possuíam polianilina sintetizada em CSA, apresentam-se como bons materiais a serem utilizados em dispositivos de sensoriamento para hidrogênio permeado. E que os eletrodos compostos apenas Pt-Pani, nas condições analíticas adotadas, não proporcionaram bons resultados para tal finalidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON A. W.; GAST A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. Wiley, New York, 6th edition, 1997.

ADHIKARI B.; MAJUMDAR S. **Polymers in sensor applications**. Progress in Polymer Science, v. 29, p. 699-766, 2004.

AKCELRUD L. **Electroluminescent polymers**. Progress in Polymer Science, v 28, p. 875-962, 2003.

AMAYA T.; SAIO D.; HIRAO T. **Template synthesis of polyaniline/Pd nanoparticle and its catalytic application**. Tetrahedron Letters, v. 48, p. 2729-2732, 2007.

AMOKRANE N.; GABRIELLI C.; OSTERMANN E.; PERROT, H. **Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS**. Electrochimica Acta, v. 53, p. 700-709, 2007.

ÂNGELO A. C.; DE SOUZA A.R.; MORGON N. H.; SAMBRANO J.R. **Estudo da adsorção de hidrogênio e sulfeto na superfície de paládio: aspectos experimentais (eletroquímica) e teóricos (*ab initio* e teoria do funcional da densidade)**. Química Nova, v. 24, p. 473-479, 2001.

AOKI K.; TANO S. **Simultaneous occurrence of polymerization and decomposition of polyaniline films**. Electrochimica Acta, v. 50, p. 1491-1496, 2005.

ATHAWALE A. A.; KULKARNI M. V. **Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols**. Sensors and Actuators B, v. 67, p. 173-177, 2000.

AZAMBUJA V. M.; DOS SANTOS D.S. **Hydrogen diffusivity and solubility in a Pd– Al alloy under conditions of hydride formation**. Journal of Alloys and Compounds v. 383, p. 219–223, 2004.

AZAMBUJA V.M.; DOS SANTOS D.S.; PONTONNIER L.; MORALES M.; RUCHART D. **Study of a Pd_{0.97}Ce_{0.03} internally oxidized alloy**. Scripta Materialia, v. 54, p. 1779-1783, 2006.

BALL M. J.; LUCAS C. A.; MARKOVIC N. M.; STAMENKOVIC V.; ROSS P. N. **Surface X-ray scattering studies of the growth of Pd thin films on the Pt(001) electrode surface and the effects of the adsorption of CO**. Surface Science, v. 540, p. 295-302, 2003.

BARSOUKOV E.; MACDONALD J. R. **Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment and Applications**. 2ª Edição, New York, John Wiley, 2005.

BASILE A.; GALLUCCI F.; TOSTI S. **Synthesis, characterization and applications of palladium membranes**. I Malada R, Menendez M, editors. Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications. Elsevier, 2008.

BECERRA H. Q.; RETAMOSO C.; MACDONALD D. D. Corros. Sci, v. 42, p. 561, 2000.

BESENBACHER F.; MYERS S.M.; e NORSEKOV J.K. **Interaction of hydrogen with defects in metals**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v.7, p. 55-66, 1985.

BHADRA S.; KHASTGIR D.; SINGLA N. K.; LEE J. H. **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline**. Progress in Polymer Science, v. 34, p. 783-810, 2009.

BIANCHI R. F.; LEAL FERREIRA G. F.; LEPIENSKI C. M.; FARIA R. M. **Alternating electrical conductivity of polyaniline**. Journal of Chemical Physics, v. 9, p. 4602-07, 1999.

BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. **Modern Aspects of electrochemistry**. Plenum Press, New York, 1996.

BOES N.; ZUECHNER H. **Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals**. Journal of the Less-Common Metals, v. 49, p. 223-240, 1976.

BORATO C. E.; RIUL A. JR.; FERREIRA M.; OLIVEIRA O. N. JR.; MATTOSO L. H. C. **Exploiting the versatility of taste sensors base don impedance spectroscopy**. Instrumentation science and technology, v. 32, p. 21-30, 2004.

BOTTA FILHO W. J.; JORGE JUNIOR A. M. **Usos de microscopia Analítica**. Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais. UFSCar, São Paulo, p. 46, 2000. Apostila do curso.

BOTT A.W. A. C. **Impedance electrochemistry**. Current Separations, v. 11, p. 61-65, 1992.

BRESLIN C. B.; FENELON A. M.; CONROY K. G. **Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers**. Materials and Desing, v. 26, p. 233-237, 2005.

BRETT A. M. O.; BRETT C. M. A. **Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra., Livraria Almedina, 1996.

BRUZZONI P.; CARRANZA R. M.; COLLET LACOSTE J. R.; e CRESPO E. A. **Hydrogen Diffusion in a-iron studied using an electrochemical permeation transfer function**. *Electrochimica Acta*, v. 1, p. 1-12, 1998.

CAN M.; PEKMEZ N. O.; YILDIZ A. **Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline**. Polymer, v. 44, p. 2585-2588, 2003.

CARREÑO J. A. Alguns **Aspectos sobre a Obtenção do Coeficiente de Difusão de Hidrogênio Vía Permeação e Impedância Eletroquímica**. Dissertação (Mestrado), COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CARTER, T. J.; CORNISH, L. A.: "Hydrogen in metals". Engineering Fracture Analysis. N. 8, p. 113-121, 2001.

CASES F.; HUERTA F.; GARCÉS P.; MORALLLÓN E.; VÁZQUEZ J. L. **Voltammetric and in situ FTIRS study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH 5**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 501, p. 186-192, 2001.

CHABUSKSWAR V. V.; PETHKAR S.; ATHAWALE A. A. **Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor**. Sensors and Actuators B, v. 77, p. 657-663, 2001.

CHENG Y.F.; e DU, Y.L. **Design of an electrochemical probe for monitoring susceptibility of steel in pickling to hydrogen-induced cracking**. Corrosion, v. 49, p. 776-781, 1993.

CHIACHIO R. S. **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

CHIANG C. K.; FINCHER JR. C. R.; PARK Y.W.; HEEGER A.J.; SHIRAKAWA H.; LOUIS E.J.; GAU S. C. e MACDIARMID A.G. **Electrical conductivity in doped polyacetylene**. Physical Review Letters, v. 39, p. 1098, 1977.

CHOUDHURY A. **Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric propriedades and ethanol vapour sensitivity**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 138, p. 318-325, 2009.

CIOLA.R. **Fundamentos da catálise**. 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CONROY K. G.; BRESLIN C. B. **The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium**. Electrochimica Acta, v. 48, p. 721-732, 2003.

CORREA, L.A. **Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof**. Patent, File#CRI 005 United States Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99. 1999.

CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.

COTTERILL, P. Progress in Material Science. v. 9, p. 201, 1961.

COUTINHO.B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno.** Química Nova, v. 24, p. 808-818, 2001.

CRUZ, C. M. G. da S.; TICIANELLI, E. A. **Electrochemical and ellipsometric studies of polyaniline films grown under cycling conditions.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 428, p. 185-192, 1997.

DALL'ANTONIA L. H.; PEREZ J.; TREMILIOSI-FILHO G.; GONZALEZ E.R. Metodologia para crescimento de esferas monocristalinas de metais nobres. Química Nova, v. 22, p. 23-34, 1999.

DALMOLIN C.; CANOBRE S. C.; BIAGGIO S. R.; ROCHA R. C. F.; BOCCHI N. **Electropolymerization of polyaniline on high surface área carbon substrates.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 865, p. 86-93, 2004.

DANTAS, E.S.K. **Introdução à Absorção atômica.** Apostila, 1992.

DAYAL, R. K., PARVATHAVARTHINI, N. **Hydrogen embrittlement in power plant steels.** Aqueous Corrosion and Surface Studies Section, v. 28, p. 431-451, 2003.

DEBARNOT D. N.; EPAILLARD F. P. **Review: polyaniline as new sensitive layer for gas sensors.** Analytica Chimica Acta, v. 475, p. 1-15, 2003.

DE PAOLI M. A.; GAZOTTI W. A. **Electro chemistry, polymers and opto-electronic devices: a combination with a future.** J. Braz. Chem. Soc., v. 13, p. 410-424, 2002.

DESILVESTRO J.; SCHEIFELE W.; HASS O. Journal Electrochem. Soc., v. 139 p. 2727, 1992.

DEVANATHAN M. A. V.; STACHURSKI Z. **The Adsorption and Diffusion of Electrytic Hydrogen in Palladium,** Proceedings of the Royal Society of London, v. 270, p. 90, 1962.

DEVANATHAN M.A.V.; STACHURSKI, Z. **A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths.** J. Electrochemical Soc., v. 110, p. 886-890, 1963.

DOS SANTOS D. S.; AZAMBUJA V. M.; PONTONNIER L.; MIRAGLIA S. e FRUCHART, D. **Hydrogen diffusivity and solubility in palladium alloys.** Journal of Alloys and Compounds, v. 356-357, p. 236-239, 2003.

DOS SANTOS D.S.; MIRAGLIA S.; FRUCHART D.; e DE MIRANDA P.E.V. **Hydrogen solubility and diffusivity in palladium-rich alloys.** Diffusion and Defect, v. 194, p.1087- 1092, 2001.

DOS SANTOS V. P.; TREMILIOSI FILHO G. **Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110).** Química Nova, v. 24, p.856-863, 2001.

DUNCAN H.; e LASIA A. **Mechanis of hydrogen adsorption/absorption at thin Pd layers on Au(111).** Electrochimica Acta, v.52, p. 6195-6205, 2007.

EDWARDS J. H., FEAST W. J. **A new synthesis of polyacetylene.** Polym. Commun., v. 21, p. 595-596, 1980.

FANG L.; VIDAL-IGLESIAS F. J.; HUXTER S. E.; ATTARD G. A. **A study of the growth and CO electro-oxidation behaviour of PtRh alloys on Pt {100} single crystals.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 622, p. 73-78, 2008.

FENG J.; ZHOU Y.; MACDIARMID A. G. **Oligomers and isomers: new horizons in poly-anilines.** Syntetic Metals, v. 100, p. 131-140, 1999.

FERNANDES V. C. **Estudo dos processos de eletrodeposição de filmes finos de Se, ZnSe e PbS.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2008.

FLANAGAN T. B.; BALASUBRAMANIAM R.; KIRCHHEIM R. **Exploring lattice defects in palladium and its alloys using dissolved hydrogen.** Platinum Metals Rev., v. 45, p. 114-121, 2001.

FONTANA. A. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014F, 2024T3 e 70750.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo Instituto de São Carlos, São Carlos, 2007.

FREIRE S. R.; PESSOA C. A.; KUBOTA L. T. **Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.** Química Nova, v. 26, p. 381-389, 2003.

FUKAI Y. **The metal-hydrogen system.** Springer Series in Materials Science (eds), Gonser, U., Springer – Verlag Berlin Heidelberg, v. 21, 1993.

FUNGARO D. A. **Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada.** Eclética Química, v. 29, p. 6-11, 2004.

GABRIELLI C.; MAURIN G.; MIRKOVA L.; PERROT H.; TRIBOLLET. **Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell. I. Theory.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 590, p. 1-14, 2006.

GAVRILJUK V.G.; SHIVANYUK V.N.; FOCT J. **Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels.** Acta Material v. 51, p. 1293-1305, 2003.

HARSÁNYI G. **Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities.** Sensor Review, v. 20, p. 98-104, 2000.

HAZZAZI O. A.; ATTARD G.A.; WELLS P. B. **Molecular recognition in adsorption and electro-oxidation at chiral platinum surfaces.** Journal of molecular catalysis A: Chemical, v. 216, p. 247-255, 2004.

HEEGER A. J. **Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials.** Synthetic Metals, v. 125, p. 23-42, 2002.

HILLMAN A. R.; MOHAMOUD M. A. **Ion, solvent and polymer dynamics in polyaniline conducting polymer films.** Electrochimica Acta, v. 51, p. 6018-6024, 2006.

HUANG L. M.; CHEN C. H.; WEN T. C.; GOPALAN A. **Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline.** Electrochimica Acta, v. 51, p. 2756-2764, 2006.

HUO L. H.; CAO L. X.; WANG D. M.; CUI H. N.; ZENG G. F.; XI S. Q. **Preparation and characterization of doped polyaniline films.** Thin Solid Films, v. 350, p. 5-9, 1999.

INGLIBY P.; GARDNER J. W.; e BARTLETT P. N. **Effect of micro-electrode geometry on response of thin-film poly(pyrrole) and poly(aniline) chemoresistive sensors.** Sensors and Actuators B, v. 37, p. 17-27, 1999.

ITO H. A.; OLIVEIRA M. F.; GOMES NETO J. A.; STRADIOTTO N. R. **Eletrodo modificado em filme de paládio para determinação voltamétrica de fosfito.** Eclética Química, v.27 p. 22-29, 2002.

IVANOV S.; LANGE U.; TSAKOVA V.; MIRSKY V. M. **Electrocatalytically active nanocomposite from palladium nanoparticles and polyaniline: oxidation of hydrazine.** Sensors and Actuators B: Chemical, 2010.

IVANOV V. S.; MOKREVA P.; ISAKOVA V.; TERLEMEZYAN L. **Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings.** Thin Solid Films, v. 441, p. 44-49, 2003.

JACOBS R. C. M.; JANSSEN L. J. J. ; BARENDRECHT E. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas**, v. 143, 1984.

JOIA C. J. B. M.; CHAVEZ L. A. G. J.; MATTOS O.R. **Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo.** 22º Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, Bahia, 2002.

JOVIC V. D.; TRISOVIC T.; JOVIC B. M.; VOJNOVIC M. J. **Electroanal. Chem.**, v. 408, p. 149-155, 1996.

JUAREZ C.M.; DUTRA A.J.B. **Gold electrowinning from thiourea solutions.** Minerals Engineering, v. 13, p. 1083-1096, 2000.

KANG E. T.; TING Y. P.; NEOH K. G.; TAN K. L. Polymer, v. 34, p. 4994-4996, 1993.

KAZAYAWOKO M.; BALATINECZ J. J.; WOODHAMS R. T.; SODHI R. N. S. **X-ray photoelectron spectroscopy of lignocellulosic materials treated with maleated polypropylenes.** Journal Wood Chem. Technol., v. 18, p. 1-26, 1998.

KE K.; ZHANG X. Y.; DU Y. L. **A new electrochemical sensor for monitoring mobile atomic hydrogen in metals.** Corrosion science. v. 57, p. 353-359, 2001.

KIRCHHEIM, R.; PUNDT, A. **Hydrogen in metals: Microstructural Aspects.** *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006, Vol. 36, pp. 555–608.

KLUTHE C.; AL-KASSAB T.; BARKER J.; PYCKHOUT-HINTZEN W.; KIRCHHEIM, R. **Segregation of hydrogen at internal Ag/MgO (metal/oxide)-interfaces as observed by small angle neutron scattering.** Acta Materialia, v. 52, p. 2701–2710, 2004.

LEE Y.; JOO B.; CHOI N.; LIM J.; HUH J.; LEE D. Visible **optical sensing of ammonia based on polyaniline film.** Sensors and Actuators B, v. 93, p. 148-152, 2003.

LI D.; JIANG Y.; WU Z.; CHEN X.; LI Y. **Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors.** Sensors and Actuators B, v. 66, p. 125-127, 2000.

LINDORFS T.; IVASAKA A. pH **sensitive of polyaniline and its substituted derivates.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 531, p. 43-52, 2002.

LIZCANO-VALBUENA W. H.; PEREZ J.; PAGANIN, V. A., GONZALEZ, E.R. **Evaluation of gás diffusion electrodes as detectors in amperometric hydrogen senors.** Eclética Química, v. 30, p. 77-84, 2005.

LUBENTSOV B. Z.; TIMOFEEVA O. N.; KHIDEKEL M. L. **Conducting polmerinteraction with gaseous substances.** Synthetic Metals, v. 45, p. 235-240, 1991.

MACDIARMID A. G. **Synthetic metals: a novel role for organic polymers.** Synthetic Metals, v. 125, p.11-22, 2002.

MARINO C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V.** Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

MATSUGUCHI M.; IO J.; SUGIYAMA G.; SAKAI Y. **Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films.** *Synthetic Metals*, v. 12, p. 15-19, 2002.

MATTOSO L. H. C. **Polianilina: síntese, estrutura e propriedades.** *Química Nova*, v. 19, p. 388-399, 1996.

MCCMAHON JR. C.J. **Hydrogen-Induced Intergranular Fracture of Steels.** *Engineering Fracture Mechanics*, v. 68, p. 773-788, 2001.

MELO C. P. **Polímeros Condutores.** *Ciência Hoje*, v. 6, p. 40-47, 1987.

MIRANDA P. E. V.; RODRIGUES, J. A. **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia.** Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

MOTHEO, A. J.; SANTOS JÚNIOR, J.R.; VENÂNCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. **Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films.** *Polymer*, v. 39, p. 6977-6982, 1998.

MOYA L. M. **Efeitos da radiação sobre propriedades eletroquímicas da polianilina.** Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

MÜTSCHLE T.; KIRCHHEIM R. **Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary.** *Scr. Metall.*, v. 21, p. 1101-1104, 1987.

NASCENTE P. A. A. **Ciência de Superfícies: Conceitos Básicos e Técnicas Experimentais.** Universidade Federal de São Carlos, SP. 1991.

NISHIMURA R.; TOBA K.; e YAMAKAWA K. **The development of a ceramic sensor for the prediction of hydrogen attack.** *Corrosion Science*, v. 38, p. 611-621, 1996.

NOEL M.; VASU K.I. **Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry.** Aspect Publications, London, 1990.

OKABAYASHI K.; MORI K.; IWASAKI Y.; NAKAMURA Y.; NIIZUMA S. **Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization.** *Macromolecules*, v. 20, p. 1793, 1987.

PISMENSKAYA N.; SISTAT P.; HUGUET P.; NIKONENKO V.; POURCELLEY G. **Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes.** *Journal of membrane Science*, v. 228, p. 65-76, 2004.

PRON A.; RANNOU P. **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors.** *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 135-190, 2002.

PUD A.; OGURTSOV N.; KORZHENKO A.; SHAPOVAL G. **Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers.** Prog. Polym. Sci., v. 28, p. 1701-1753, 2003.

REEMTS J.; PARISI J.; SCHLETTWEIN D. **Electrochemical growth of gas-sensitive polyaniline thin films across an insulating gap.** Thin Solid Films, v. 466, p. 320-325, 2004.

RIUL JR. A.; SOTO A. M. G.; MELO S. V.; MATTOSO L. H.C. **An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline.** Synthetic Metals, v. 132, p. 109-116, 2003.

ROBBERG K.; PAASCH G.; DUNSCH L.; LUDWIG S. **The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films.** Journal de Electroanalytical Chemistry, v. 443, p. 49-62, 1998.

ROBERTSON I.M. **The effect of hydrogen on dislocation dynamics.** Engineering Fracture Mechanics, v. 68, p. 671-692, 2001.

RODRIGUES J.; MIRANDA P. E. V. D. **Fundamentos da Reação Metal-Gás.** chapter 1, Rio de Janeiro, Núcleo de Publicações COPPE, p. 3-7, 1994.

RODRIGUEZ J. M. D.; MELIÁN J. A. H.; PENA J. P. **Determination of the Real Surface Área of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry.** Journal of Chemical Education, v. 77, p. 1195-1197, 2000.

SANTOS JR. J. R.; MALMONGE J. A.; SILVA A. J. G. C.; MOTHEO A. J.; MASCARENHAS Y. P.; MATTOSO L. H. C. **Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid.** Synthetic Metals, v. 69, p. 141-142, 1995.

SHEWMON P.G., **Diffusion in Solids Minerals Metals & Materials Society**, 2ª edição, 1998.

SIDDIQUI R.A.; HUSSEIN A.; ABDULLAH. **Hydrogen embrittlement in 0,31% carbon Steel used for Petrochemical applications.** Journal of Materials Processing Technology , v. 170, p. 430-435, 2005.

SIMÕES F. R.; MATTOSO L. H. C.; VAZ C. M. P. **Modified carbon paste-polyaniline electrodes for the electrochemical determination of the herbicide 2,4D.** Sensor Letters, v. 2, p. 221-225, 2004.

STEJSKAL J.; e GILBERT R. G. **Polyaniline preparation of a conducting polymer.** Purê and Applied Chemistry, v. 74, p. 857-867, 2002.

STRADIOTTO N. R.; YAMANAKA H.; ZANONI M. V. B. **Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, p. 159-173, 2003.

STRONG R. C.; MAJESTIC V. K.; e WILHELM S. M. **Basic steps lead to successful FCC corrosion control.** Oil & Gas Journal, v. 89, p. 81-84. 1991.

TABIB-AZAR M.; SUTAPUM B.; PETRICK R.; KAZEMI A. **Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposures cores and evanescent field interactions.** Sensors and Actuators B Chemical, v. 56, p. 158-163, 2005.

TAKASHIMA W.; PANDEY S.S.; KANETO K. **Cyclic voltammetric and electrochemomechanical characteristics of freestanding polypyrrole films in diluted media.** Thin Solid Films. v. 438, p. 339-345, 2003.

TALLMAN D. E.; SPINKS G.; DOMINIS A.; WALLACE G. G. **Electroactive conducting polymers for corrosion control.** Journal Solid State Electrochem, v. 6, p. 73-84, 2002.

THOMASON W.H. **Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield.** Materials Performance, v. 23, p. 24-29, 1984.

TIWARI G.P.; BOSE A.; CHAKRAVARTTY J.K.; WADEKAR S.L.; TOTLANI M.K.; ARYA R.N.; FOTEDAR R.K. **A study of internal hydrogen embrittlement of steels.** Materials Science and Engineering A286, p. 269-281. 2000.

TOURILLON G.; DARTYGE E.; DEXPERT H.; FONTAINE A. ; JUCHA A. ; LAGARDE P. ; SAYERS D. E. J. Electroanal. Chem., v. 178, p. 357-366, 1984.

VERMA D.; DUTTA V. **Role of novel microstructure of polyaniline-CSA thin film in ammonia sensing at room temperature.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 134, p. 373-376, 2008.

VIDAL-IGLESIAS F. J.; AL-AKL A.; WATSON D.; ATTARD G. A. **Electrochemical characterization of PtPd alloy single crystal surfaces prepared using Pt basal planes as templates.** Journal of electroanalytical Chemistry, v. 611, p. 117-125, 2007.

XIE G.; SUN P.; YAN X.; DU X.; JIANG Y. **Fabrication of methane gas sensor by layer-by-layer self-assembly of polyaniline/PdO ultra thin films on quartz crystal microbalance.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 145, p. 373-377, 2010.

XU T. **Ion-exchange membranes: State of their development and perspective.** Journal of Membrane Science, p. 1-29, 2005.

WEI Y.; JANG G-W.; CHAN C-C, HSUEH K. F.;HARIHARAN R.; PATEL S. A.;WHITECAR C. K. **Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives.** Journal of Physical Chemistry, v. 94, p. 7716-7721, 1990.

WOLYNEC S.**Técnicas Eletroquímicas de Corrosão.** Edusp, p. 115, 2003.

WU S.; ZENG F.; LI F.; ZHU Y. **Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization**. European Polymer Journal, v. 36, p. 679-683, 2000.

YÉPES O.; BÁEZ V.; e VERA J.R. **A new concept for hydrogen permeation monitoring**. Corrosion 99, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.

ZAKROCZYMSKI T.; GLOWACKA A.; SWIATNICKI W. **Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel**. Corrosion Science, v. 47, p. 1403-1414, 2005.

ZHANG A. Q.; CUI C. Q.; LEE J. Y.; LOH F. C. J. Electrochem. Soc., v. 142, p. 1097-1104, 1995.

ZIC M. **The effect of the pani-free volume on impedance response**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 610, p. 57-66, 2007.

ZIELINSKI A. **Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys**. Journal of Materials Processing Technology, v 109, p. 206-214, 2001.

ZOLTOWSKI P. **Analysis of electrochemical techniques for studying the diffusion of hydrogen in metals**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 600, p. 54-62, 2006.

ZÜTTEL, A. **Hydrogen storage and distribution systems**. Mitig. Adapt. Strat Glob. Change, v. 12, p. 343–365, 2007.

ZÜTTEL, A. **Materials for Hydrogen storage**. Materialstoday. sep. 2003.